

TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 243

СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ  
XVI

ТАЛЛИН 1966



Ср. 6.1

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА  
СЕРИЯ А № 243 1966

---

УДК 662.67

СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО  
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ  
XVI

ТАЛЛИН 1966



Ep. 7473

УДК 541.64

*Х. Т. Раудсепп, К. Ю. Сиймер*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ РЕЗОРЦИНА С ГЛЮКОЗОЙ

(Сообщение 1)

### Кинетика реакции поликонденсации резорцина с глюкозой в кислотной среде

В химии высокомолекулярных соединений давно известны и тщательно изучены реакции поликонденсации фенолов с альдегидами, особенно с формальдегидом. Феноло-формальдегидные смолы нашли широкое применение в народном хозяйстве. Смолы на базе одно- и двухатомных фенолов и формальдегида, а также других альдегидов, могут быть применены для получения литых изделий, слоистых пластиков, клеев, лаков, дубителей и т. д.

Относительно мало сведений имеется о реакциях фенолов с гидроксильными альдегидами, хотя химизм протекающих реакций, а также свойства получаемых продуктов представляют значительный интерес. По-видимому, поликонденсаты фенолов с гидроксильными альдегидами имеют, по сравнению с феноло-формальдегидными смолами, более высокое содержание гидроксильных групп, а эта особенность отражается на свойствах подобных смол. Кроме изменения физических и механических свойств улучшается растворимость в полярных растворителях, в частности в воде. Таким образом, появляется перспектива получения новых типов водорастворимых клеев и синтетических дубителей.

Литературные данные о реакциях фенолов с низшими гидроксильными альдегидами ( $C_2$ — $C_4$ ) отсутствуют. Э. Фишер и В. Л. Йеннингс [1] изучали реакции между флороглицинном и сахарами. Более поздние исследования Э. Фишера [2] показали, что одноатомные фенолы в условиях, аналогичных получению глюкозидов из алифатических спиртов, глюкозидов с сахарами не образуют. В 1894 г. Э. Фишер и В. Л. Йеннингс [3] получили при конденсации резорцина и пирогаллола с глю-

козой и арабинозой водорастворимые соединения. Аналогично реагировали с резорцином также галактоза и ксилоза. Пирокатехин и гидрохинон обладали низкой реакционной способностью. К. Каунслер [4] исследовал реакцию конденсации флороглюцина с декстрозой, маннозой, галактозой, левулозой и арабинозой при комнатной температуре в присутствии соляной кислоты. Продукты реакции трудно растворялись в воде и не имели постоянной температуры плавления. И. Б. Нидерл и Р. К. Маурмейер [5] конденсировали оксибензол с D-глюкозой в присутствии HCl. Полученные продукты растворялись в количестве 10—15% в воде, а в бензоле лишь в количестве 1—2%. Исследование химических и физических свойств продуктов конденсации дало авторам возможность предположить наличие трехкольцевых структур, два из которых являются гетероциклическими. Авторами подчеркивается, что конденсация оксибензола с D-глюкозой является прототипом всех реакций, протекающих в кислотной среде между фенолами и углеводами, а также крахмалом и целлюлозой. Один из авторов упомянутой работы продолжил исследование реакции конденсации фенолов с углеводами в сильноокислой среде при температуре 70°C [6, 7]. При конденсации оксибензола с D-фруктозой им выделено соединение с определенной температурой плавления.

Много исследований проведено с целью получения искусственных смол [8—14]. Так, например, исследовались реакции конденсации оксибензола,  $\alpha$ -нафтола и резорцина с сахарозой и левулозой в присутствии HJ [8], реакция конденсации оксибензола с сахарозой в присутствии HCl [9], реакция конденсации оксибензола с декстрозой с последующим отверждением смолы с целью получения материалов для литья и покрытий [10—14]. Синтезированы смолы для пресспрошковых путем конденсации оксибензола с сахарозой, крахмалом и целлюлозой, а также с соломой и опилками в присутствии серной кислоты [15, 16, 17]. П. Г. Коноваловым [18], Б. Швейшеймером [19] и И. М. Интошем [20] получены также смолы из оксибензола и углеводов. Для получения электроизоляционного материала изучена реакция конденсации оксибензола с крахмалом из кукурузы при 200—260°C без катализатора [21].

Разработаны методы синтеза дубильных веществ на основе одноатомных фенолов и углеводов [22]. Продукты конденсации сульфировались серной кислотой. Кроме того, получены дубители при конденсации фенолов со смесью формалина и сахаров с последующим сульфированием [23] или добавлением лигносульфоновых кислот [24]. Прибавление к сульфитному щелоку продуктов конденсации оксибензола с глюкозой, леву-

лозой, крахмалом и тростниковым сахаром улучшает дубильные свойства сульфитного щелока [25].

Из последних работ представляют интерес исследования К. Б. Линна [26, 27], изучавшего реакции конденсации гидроксильдегидов с ароматическими соединениями, в том числе и с фенолами. Реакции проводились в автоклаве в среде инертного растворителя в присутствии HF. Используя наряду с химическими методами инфракрасную спектроскопию, автору удалось установить структуру некоторых индивидуальных соединений. Так, например, при конденсации оксибензола с глюкозой получено белое кристаллическое вещество с молекулярным весом около 350, являющееся по мнению автора *1-деокси-1, 1-ди (п-гидроксифенил)-D-глицитом*.

Из вышеприведенного следует, что несмотря на значительное количество работ, проведенных в области конденсации фенолов с углеводами, не выяснены еще ни механизм протекающих реакций, ни зависимость свойств получаемых продуктов от условий проведения поликонденсации. Почти не изучены реакции поликонденсации двухатомных фенолов с гидроксильдегидами. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования реакции поликонденсации резорцина с глюкозой, как типичных представителей двухатомных фенолов и моносахаридов. При этом главное внимание обращено на изучение условий образования водорастворимых продуктов поликонденсации.

## Экспериментальная часть

### Методика опытов

Поликонденсация резорцина с глюкозой проводилась в четырехгорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капиллярным вискозиметром. Нагревание реакционной смеси проводилось на водяной бане. При помощи циркуляционного насоса через водяную баню и окружающий вискозиметр кожух нагнеталась термостатированная вода. Опыты проводились при 50 и 80°C.

В ходе опытов через определенные промежутки времени измерялась кинематическая вязкость реакционной смеси и отбирались пробы для анализов.

В качестве исходных веществ использовались резорцин и *D-глюкоза* марки «Ч». Катализаторами служили соляная и серная кислоты марки «ХЧ». Ввиду того, что серная кислота может оказывать также сульфлирующее действие, основная часть опытов проводилась в присутствии соляной кислоты.

Резорцин и глюкоза растворялись в дистиллированной

Количества исходных веществ и условия реакции поликонденсации резорцина с глюкозой (во всех опытах взято резорцина и глюкозы по 90,8 ммоль, т. е. соответственно 10,00 и 16,38 г)

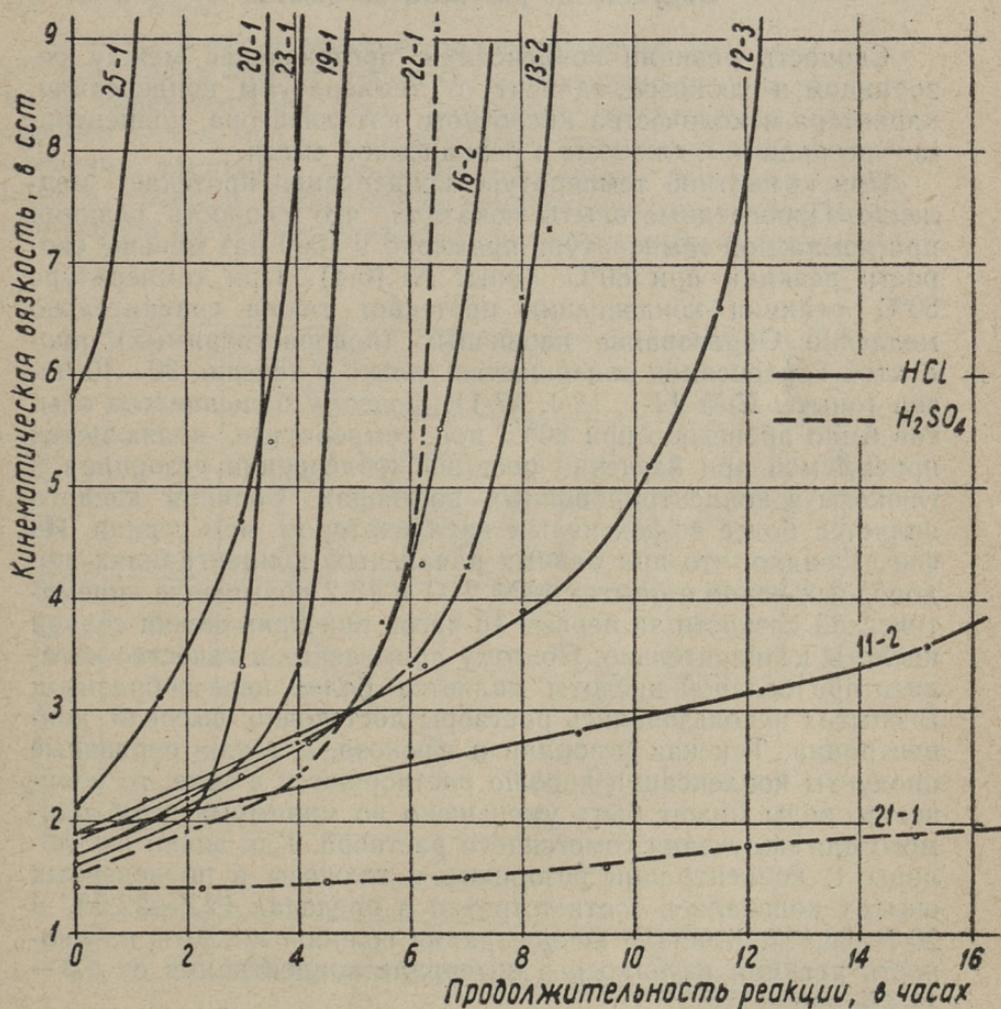
№ опыта	Взято для конденсации		Концентрации исходных веществ в реакционной смеси						Условия реакции	
	воды, г	5% HCl, мл	Резорцин и глюкозы			HCl		Температура, °C	Продолжительность, в час.	
			ммоль/г	% резорцина	% глюкозы	мкг/г	%			
16-4	12,27	9,0	1,26	13,9	22,7	2,81	10,26	15-25	4200	
14-1	24,54	6,0	1,57	17,3	28,3	1,17	4,26	50	41	
18-1	24,54	12,0	1,40	15,4	25,2	2,08	7,59	50	25	
17-1	24,54	18,0	1,26	13,9	22,7	2,81	10,26	50	33	
24-1	18,68	7,6	1,68	18,5	30,4	1,59	5,80	80	14	
11-2	24,54	10,0	1,45	16,0	26,2	1,79	6,56	80	21	
12-3	24,54	12,0	1,40	15,4	25,2	2,08	7,59	80	12	
23-1	15,82	11,6	1,63	17,9	29,4	2,34	8,53	80	6	
25-1	7,62	9,7	2,00	22,0	36,1	2,40	8,79	80	5	
13-2	24,54	15,0	1,33	14,6	23,9	2,46	8,98	80	8,5	
16-2*	24,54	18,0	1,26	13,9	22,7	2,81	10,26	80	7	
19-1	24,54	21,0	1,20	13,3	21,7	3,12	11,38	80	5,8	
20-1	24,54	24,0	1,15	12,7	20,7	3,41	12,42	80	3,8	
21-1**	39,23	5,8	1,19	13,2	21,5	2,66	13,00	80	20	
22-1**	38,63	11,5	1,06	11,6	19,0	4,70	23,10	80	7	

\* При аналогичных условиях проведен опыт № 16-3.

\*\* В опытах 21-1 и 22-1 в качестве катализатора применена серная кислота, содержание которой в реакционной смеси выражено в мл 94% серной кислоты и в мкг/г.

воде, после чего раствор быстро нагревался до заданной температуры реакции. Затем добавлялся катализатор (заданное количество серной или соляной кислот). Момент достижения требуемой температуры считался началом конденсации.

В конце опыта (определяемом по достижению желаемой вязкости) реакционная смесь быстро охлаждалась до комнатной температуры. При опытах, длившихся несколько дней, реакционная смесь хранилась ночью при комнатной температуре. В случае необходимости продукты конденсации нейтра-



Фиг. 1. Зависимость кинематической вязкости реакционной смеси от продолжительности реакции. Влияние концентраций катализатора и исходных веществ на вязкость

лизовались щелочью до  $pH=7$  для прекращения (резкого замедления) дальнейшего процесса конденсации.

Количества исходных веществ, их концентрация в реакционной смеси, температура поликонденсации и длительность реакций в некоторых опытах приведены в таблице 1. На фиг. 1 приведены данные изменения кинематической вязкости реакционной смеси в некоторых проведенных опытах.

### Обсуждение результатов опытов

Скорость реакции конденсации, протекающей между резорцином и глюкозой, зависит от температуры конденсации, характера и количества кислотного катализатора, концентрации резорцина и глюкозы в реакционной смеси.

При комнатной температуре конденсация протекает медленно. Проведенные опыты показали, что скорость реакции при комнатной температуре примерно в 1000 раз меньше скорости реакции при  $80^{\circ}C$  (опыт № 16-4). При температуре  $50^{\circ}C$  реакция конденсации протекает также сравнительно медленно. Образование первичных (водорастворимых) продуктов конденсации завершается только в течение 30—40 часов (опыты №№ 14-1, 18-1, 17-1). Поэтому большинство опытов было проведено при  $80^{\circ}C$ , при температуре, являющейся приемлемой при изучении реакций конденсации резорцина и глюкозы в концентрированных растворах. Соляная кислота является более эффективным катализатором, чем серная. Из фиг. 1 видно, что при равных начальных концентрациях водородных ионов в опытах №№ 21-1 и 13-2 повышение кинематической вязкости за первые 16 часов при применении серной кислоты незначительно. Поэтому применение в качестве катализатора соляной кислоты является более целесообразным. В опытах использовались растворы достаточно высокой концентрации. Так как резорцин и глюкоза, а также первичные продукты конденсации хорошо растворяются в воде, то количество воды может быть уменьшено до минимума, необходимого для получения гомогенного раствора. Как видно из таблицы 1, концентрации резорцина и глюкозы в проведенных опытах колебались соответственно в пределах 12,7—22,0% и 20,7—36,1%. Влияние концентрации соляной кислоты на скорость реакции изучалось в интервале концентраций от 4,3—12,4%.

Кривые на фиг. 1 показывают, что вязкость реакционных смесей вначале изменяется медленно, находясь почти в линейной зависимости от времени, а позже очень резко увеличи-

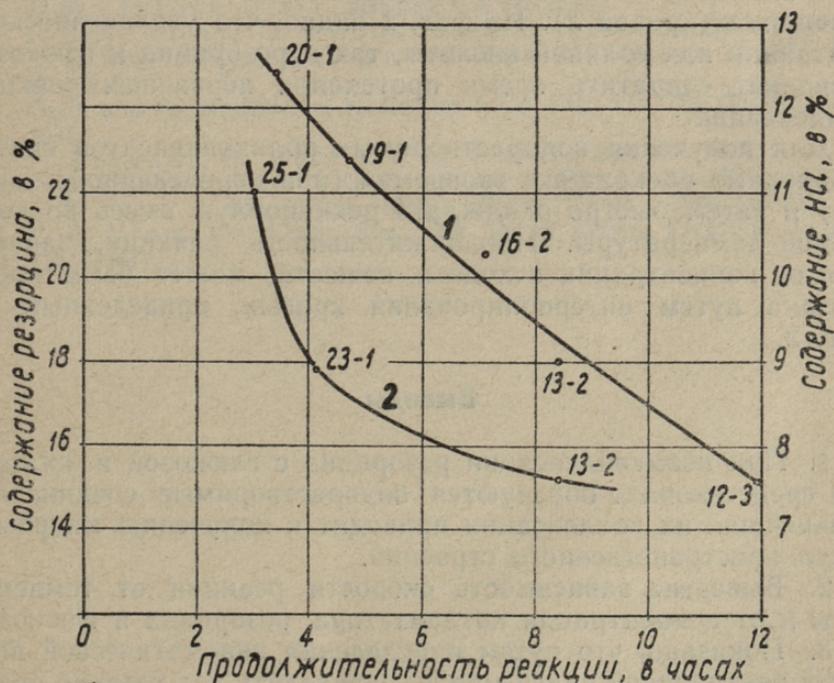
вается. Функция  $v=f(\tau)$  выражается примерно следующей формулой:

$$v = a + b\tau + c\tau^n, \text{ где}$$

- $v$  — кинематическая вязкость реакционной смеси, в сст,  
 $\tau$  — продолжительность конденсации, в часах,  
 $a$  — вязкость начального раствора, в сст,  
 $b, c, n$  — эмпирические константы.

Для опытов №№ 12-3 и 19-1 значения констант, например, равны соответственно:  $a=1,9$  и  $1,7$ ,  $b=0,2$ ,  $c=8,0 \cdot 10^{-10}$  и  $3,9 \cdot 10^{-6}$ ,  $n=9$ .

Значительное повышение кинематической вязкости в конечной стадии опытов может быть объяснено резким увеличением молекулярного веса продуктов конденсации. Можно сделать вывод, что в первой стадии реакции образуются соединения, состоящие только из нескольких остатков резорцина и глюкозы. Дальнейшая конденсация этих соединений приводит к резкому увеличению среднего молекулярного веса.



Фиг. 2. Зависимость продолжительности образования первичных продуктов поликонденсации резорцина и глюкозы от концентрации катализатора (кривая 1, содержание резорцина 12,7—15,4%) и концентрации резорцина (кривая 2, содержание катализатора 8,5—9,0%)

Во всех опытах одновременно с резким увеличением вязкости реакционной смеси (вязкость больше 7—8 сст) было отмечено образование нерастворимых соединений. Поэтому можно считать, что при резком увеличении вязкости завершается первый этап реакции конденсации — образование водорастворимых продуктов конденсации, а в дальнейшем количество водорастворимых продуктов уменьшается за счет сшивания отдельных линейных молекул в более крупные. Условно можно считать, что первичные реакции конденсации завершаются к моменту увеличения кинематической вязкости реакционной смеси примерно в четыре раза по сравнению с вязкостью исходного раствора, далее же начинают протекать нежелательные побочные реакции. Поэтому время, необходимое для достижения кинематической вязкости, в четыре раза превышающей исходную, можно условно принять за продолжительность реакции образования первичных водорастворимых продуктов.

На скорость реакции существенно влияют как концентрация катализатора, так и концентрации резорцина и глюкозы. На фиг. 2 показана зависимость продолжительности реакции от концентрации катализатора (кривая 1) и от концентрации резорцина (кривая 2). Из фиг. 2 видно, что увеличение концентрации как соляной кислоты, так и резорцина и глюкозы, позволяет сократить время протекания первичных реакций конденсации.

Для получения водорастворимых поликонденсатов синтез необходимо прекращать «вовремя» (при определенной вязкости) и затем быстро охлаждать реакционную смесь до комнатной температуры. Продолжительность реакции, зависящая от концентрации исходных веществ, может быть предсказана путем интерполирования кривых, приведенных на фиг. 2.

### Выводы

1. При поликонденсации резорцина с глюкозой в кислотной среде вначале образуются водорастворимые соединения, дальнейшая их конденсация приводит к получению макромолекул пространственного строения.

2. Выяснена зависимость скорости реакции от температуры и от концентрации катализатора, резорцина и глюкозы.

3. Показано, что путем определения кинематической вязкости реакционной смеси можно определить ход течения реакций и конец реакций при получении водорастворимых поликонденсатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Fischer, W. L. Jennings. Ber. 17, 1355 (1884).
2. E. Fischer. Ber. 26, 2401 (1893).
3. E. Fischer, W. L. Jennings. Ber. 27, 1355 (1894).
4. C. Counsler. Ber. 28, 24 (1895).
5. J. B. Niederl, R. K. Maurmeyer. J. Am. Chem. Soc. 61, 1005 (1939).
6. J. B. Niederl. Brit. 518, 586 (1940); CA 35, 7415.
7. J. B. Niederl. U. S. pat. 2, 252, 725; CA 35, 7420.
8. J. V. Meigs. U. S. 1, 832, 038; CA 26, 862.
9. J. V. Meigs. U. S. 1, 845, 314; CA 26, 2334.
10. J. V. Meigs. U. S. 1, 868, 215; CA 26, 5221.
11. J. V. Meigs. U. S. 1, 868, 216; CA 26, 5221.
12. J. V. Meigs. U. S. 1, 877, 412; CA 27, 200.
13. J. V. Meigs. U. S. 1, 993, 708; CA 29, 2628.
14. J. V. Meigs. U. S. 2, 001, 430; CA 29, 4480.
15. F. M. Hesse. Brit. Plastics 6, 503, (1935); CA 29, 6971.
16. S. N. Uschakov, E. N. Freidberg. Kunststoffe 24, 277 (1934); CA 29, 2257.
17. С. Н. Ушаков, Е. Н. Фрейдберг. Пласт. массы, сб. 2, 169 (1937); CA 31, 4010.
18. П. Г. Коновалов. Пром. орг. химии 4, 669 (1937); CA 32, 5956.
19. W. Schweisheimer. Z. Zuckerind. 10, nr. 4, 202 (1960); CA 54, 16881e.
20. J. Mc. Intosh. U. S. 1, 753, 030; CA 24, 2624.
21. E. E. Novotny, Ch. J. Romieux. U. S. 1, 815, 930; CA 25, 5481.
22. Д. И. Марлис, Д. А. Дерибас. Докл. АН СССР, т. II (XI), № 7, 93 (1936).
23. Gerb- und Farbstoffwerke, H. Renner & Co. Brit. 171, 729 (1920); CA 16, 1031.
24. R. Fingado, H. Hertlein. U. S. 2, 161, 288; CA 7616.
25. J. G. Farbenwind. A. G. Fr. 48, 800 (1938); CA 33, 5224.
26. C. B. Linn. E. PP. 787531 (1955); 788200 (1955); c 7636 (1959).
27. C. B. Linn. Am. Chem. Soc., Div. Petrol Chem., Preprints 2, nr. 3, 173 (1957).



*Х. Т. Раудсепп, К. Ю. Сиймер*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ РЕЗОРЦИНА С ГЛЮКОЗОЙ

(Сообщение II)

### О механизме реакции поликонденсации резорцина с глюкозой

В первом сообщении [1] нами описано получение продуктов поликонденсации резорцина с глюкозой в кислотной среде. Путем определения кинематической вязкости реакционной смеси были выяснены общие закономерности, касающиеся влияния концентрации исходных веществ (резорцина, глюкозы и катализатора) на скорость протекания реакций.

Ниже приводятся результаты, полученные при анализе проб, отобранных из реакционных смесей во время конденсации. Получаемые данные позволяют получать представление о кинетике реакций и структуре продуктов конденсации.

Исследовалась способность продуктов реакции реагировать с бромом, а также определялось содержание свободной альдегидной группы. Как известно, бром замещает в молекуле резорцина водородные атомы в орто- и пара-положениях по отношению к гидроксильным группам. Поэтому определение количества брома, вступающего в реакцию с продуктами поликонденсации, позволяет определять степень участия молекул резорцина в процессах поликонденсации, а с другой стороны, получать данные о структуре продуктов конденсации. Определение содержания альдегидной группы позволяет определять содержание в реакционных смесях непрореагировавшей глюкозы.

### Экспериментальная часть

#### 1. Реакционная способность продуктов конденсации с бромом

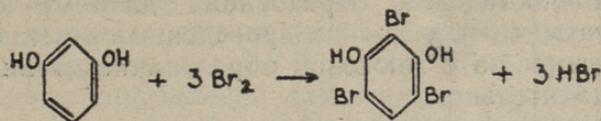
Реакционная способность резорцина с бромом является мерой наличия в молекуле резорцина свободных активных

## Результаты бромирования проб реакционных смесей

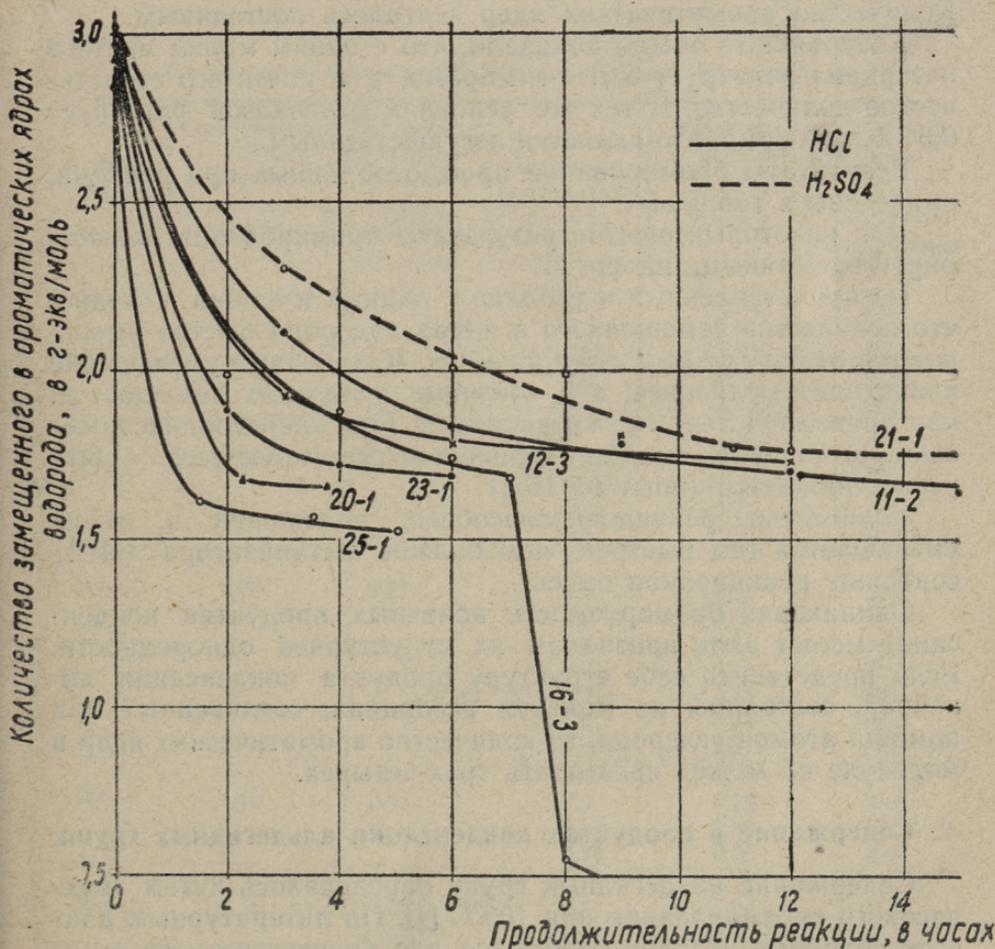
№ опыта	Соержание резорцина г/мольг	Соержание HCl, мкв/г	Количество брома, использованного для замещения водорода, в 2-эке на моль ароматических ядер, в зависимости от продолжительности поликонденсации, в часах												
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
24—1	1,68	1,59	2,98	—	2,23 (1,5ч)	—	1,93 (3,5ч)	1,81	1,74	—	—	1,65	1,60	—	1,58
11—2	1,45	1,79	2,97	—	—	2,12	—	1,84	—	—	—	1,79	—	—	1,70
12—3	1,40	2,07	2,98	—	—	1,93	—	1,78	—	—	—	1,80	—	—	1,73
13—2	1,33	2,46	2,79	—	—	1,69	—	1,68	—	—	—	1,67 (8,5ч)	—	—	—
16—3	1,26	2,81	3,11	—	1,98	—	1,89	—	1,74	1,68	0,54	0,47	—	—	—
19—1	1,20	3,12	2,92	—	1,87	—	1,73	—	1,74 (5,7ч)	—	—	—	—	—	—
20—1	1,15	3,41	2,94	—	1,68 (2,2ч)	—	1,66 (3,7ч)	—	—	—	—	—	—	—	—
21—1*	1,19	2,66	3,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* В опыте 21—1 в качестве катализатора применяли серную кислоту, содержание которой выражено в мкв/г.

центров. С одним молекул резорцина реагирует шесть грамм-эквивалентов брома, причем трибромрезорцин образуется по следующему уравнению:



Количество брома, замещающего в ядре водород, зависит от количества свободных *o*- и *p*-положений (по отношению к гидроксильным группам).



Фиг. 1. Зависимость количества брома, прореагировавшего с продуктами поликонденсации, от продолжительности конденсации резорцина с глюкозой

Разумеется, бром количественно присоединяется к двойным связям. Несмотря на то, что при поликонденсации оксибензола с глюкозой в результате дегидратации глюкозы имеются возможности для образования двойных связей [2], можно считать, что в условиях проведенных опытов поликонденсации резорцина с глюкозой образование двойных связей крайне незначительно.

Для определения активных центров в продуктах поликонденсации пробы, отобранные из реакционных смесей, бромировались раствором бромида-бромата по методике, применяемой в количественном анализе оксибензола [3].

На основании опытных данных вычислялось количество брома, замещающего атомы водорода в ароматических ядрах. Количество ароматических ядер считалось постоянным.

Контрольные опыты показали, что с одним молем чистого резорцина реагирует 6,01 *г-экв* брома, т. е. почти его теоретическое количество. В тех же условиях с глюкозой реагирует 0,04 *г-экв* брома, что является несущественным.

Результаты бромирования проб, отобранных при реакции, приведены в таблице 1.

Для некоторых опытов результаты бромирования иллюстрируются кривыми на фиг. 1.

Из представленных в таблице 1 данных и из фиг. 1 видно, что количество замещенного в ядрах водорода быстро уменьшается от 3 *г-экв* до 2 *г-экв* на моль. Дальнейшее уменьшение происходит медленнее, а в конечных продуктах замещается, как правило, 1,5—1,7 *г-экв* водорода. При «переконденсации» из-за выпадения осадка количество реагирующего брома резко снижается (опыт № 16-3).

Количество реакционноспособных положений в ядрах уменьшается тем быстрее, чем больше катализатора (HCl) содержит реакционная смесь.

Одинаковая бромируемость конечных продуктов конденсации может быть признаком их структурной однородности. Если представить себе структуру продукта конденсации линейной, состоящей из молекул резорцина, соединенных при помощи атомов углерода, то количество ароматических ядер в молекуле не может превышать трех-четырех.

## 2. Содержание в продуктах конденсации альдегидных групп

Содержание альдегидных групп определялось путем двухчасового оксимирования при 100°C [4]. По литературным данным подобные условия требуются для количественного оксимирования глюкозы [5]. Контрольный опыт указал на 100% реагируемость глюкозы. Доказано, что резорцин определению

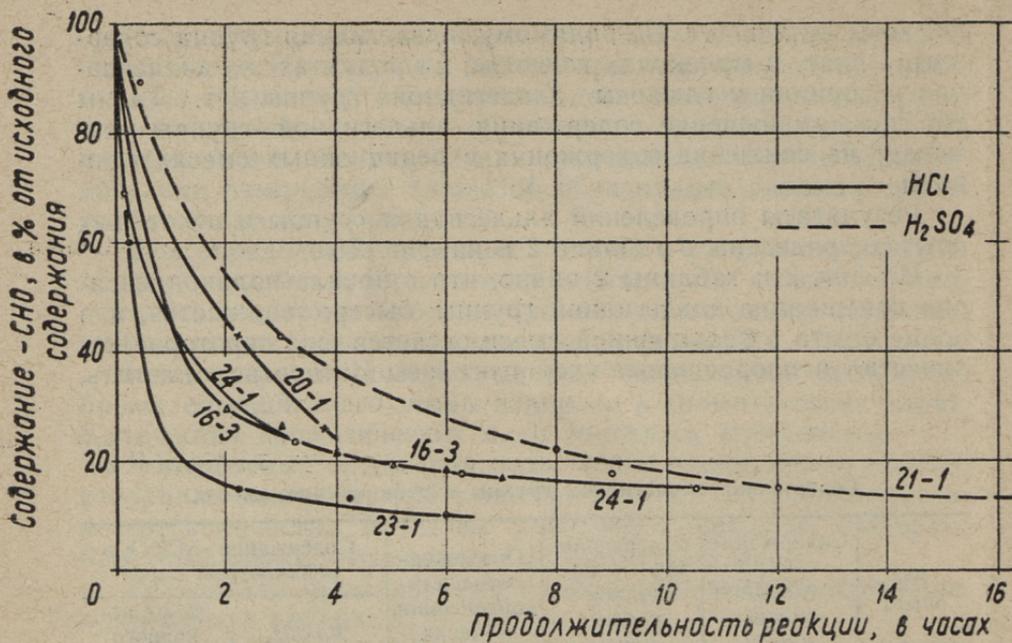
глюкозы не мешает. По-видимому, альдегидная группа содержится лишь в молекулах глюкозы, в продуктах же конденсации резорцина и глюкозы альдегидной группы нет. Таким образом, уменьшение содержания альдегидной группы указывает на снижение содержания в реакционных смесях глюкозы.

Результаты определений альдегидной группы в некоторых опытах приведены в таблице 2 и на фиг. 2.

Из фиг. 2 и таблицы 2 видно, что в начале поликонденсации содержание альдегидной группы быстро снижается, а в конце опыта в реакционной смеси остается еще некоторое количество непрореагировавшей глюкозы. Интересно отметить,

Таблица 2  
Содержание альдегидной группы в реакционных смесях

№ опыта	Содержание —СНО в исходной смеси, мэкв/г	Содержание НСІ в исходной смеси, мэкв/г	Продолжительность конденсации, в часах	Содержание —СНО в реакционной смеси	
				мэкв/г	% от исходного содержания
24—1	1,68	1,59	0,15	1,16	69,2
			3,25	0,40	23,7
			6,25	0,30	17,9
			9,0	0,29	17,3
			10,5	0,25	14,6
23—1	1,63	2,34	0,25	0,97	59,7
			2,25	0,24	15,0
			4,25	0,21	13,1
			6,0	0,16	10,1
16—3	1,26	2,81	0,125	1,21	96,2
			2,0	0,37	29,1
			3,0	0,34	26,7
			4,0	0,27	21,7
			5,0	0,25	19,5
			6,0	0,24	18,9
			7,0	0,21	17,0
20—1	1,15	3,41	0,1	1,12	97,5
			2,25	0,50	43,3
			3,75	0,30	26,0
21—1	1,19	2,66	0,5	1,06	89,2
		мэкв/г	3,0	0,51	42,5
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,0	0,26	21,8
			12,0	0,18	15,0
			20,0	0,17	14,1



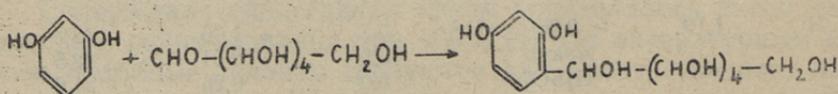
Фиг. 2. Изменение содержания в реакционных смесях альдегидной группы при поликонденсации резорцина с глюкозой

что скорость снижения содержания — СНО зависит от концентрации исходных веществ (резорцина, глюкозы и соляной кислоты). Форма кривых напоминает кривые, полученные при бромировании продуктов конденсации. Это является подтверждением того, что реакции происходят при участии альдегидных групп и активных атомов водорода в ароматических ядрах.

### 3. О структуре продуктов конденсации

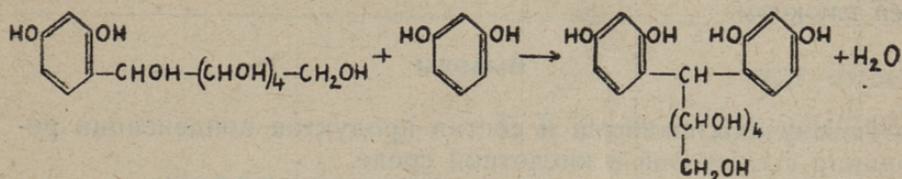
Определение кинематической вязкости, реакционной способности продуктов реакции с бромом и содержания в реакционных смесях альдегидной группы позволяет выдвинуть некоторые предположения о возможной структуре продуктов поликонденсации.

Вероятно, что вначале образуется неустойчивое соединение А:



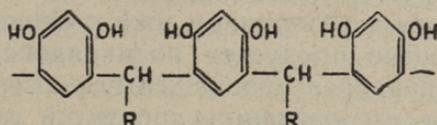
(Соединение А)

Соединение А сразу реагирует с другой молекулой резорцина, образуя соединение Б:



(Соединение Б)

Далее соединение Б реагирует с новыми молекулами резорцина и глюкозы или с молекулами А и Б. Если обозначить остаток глюкозы через  $\text{>CH-R}$ , то вновь получаемое соединение В может иметь следующую структуру:



(Соединение В)

Скорость образования соединений А и Б значительно превышает скорости образования дальнейших продуктов конденсации.

Если соединение В содержит три ароматических ядра, то среднее количество реакционноспособных активных положений в ядре равно 1,67, если четыре, то 1,50. По результатам бромирования можно сделать вывод, что в конечных продуктах содержится 3—4 ароматических ядра, средний же молекулярный вес соединений равен примерно 700—800. При образовании соединения В, содержащего 4 ароматических ядра, количество остатков глюкозы в молекуле равно трем, а следовательно, содержание непрореагировавшей глюкозы составляет 25% от исходного содержания, так как во всех опытах резорцин и глюкоза брались в эквимолекулярных количествах.

В процессе дальнейшей конденсации начинается образование соединений с пространственной структурой, что связано с резким увеличением молекулярного веса.

В вышеприведенных формулах предполагается, что в углеводородном остатке (в остатке глюкозы) реакции не происходит. Проведенные исследования не позволяют делать выводов о реакциях, протекающих в остатке глюкозы. Однако можно предположить, что там протекают некоторые реакции дегидратации. Отщепление воды возможно также от гидроксильных групп соседних остатков резорцина.

Молярное соотношение резорцина и глюкозы при образовании соединения В превышает 1:1, о чем свидетельствует наличие в конечных продуктах конденсации непрореагировавшей глюкозы.

### Выводы

1. Изучены свойства и состав продуктов конденсации резорцина с глюкозой в кислотной среде.

2. Результаты бромирования продуктов реакции показывают, что в первых стадиях конденсации происходит быстрое уменьшение активных центров резорцина с трех до 1,7—1,5, что объясняется образованием поликонденсатов, состоящих из 3—4 ароматических колец.

3. Результаты определения альдегидной группы в продуктах реакции показывают, что карбонильная группа глюкозы быстро связывается с резорцином уже в первых этапах реакции и что конечные продукты поликонденсации содержат только 10—20% непрореагировавшей глюкозы.

4. Результаты исследования продуктов поликонденсации позволяют охарактеризовать механизм реакции поликонденсации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, К. Ю. Сиймер. См. наст. сборник стр. 3.
2. J. B. Niederl, R. K. Maunsmeyer. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1005 (1939).
3. К. Бауер. Анализ органических соединений. Москва, 1953, стр. 97.
4. Пол р д. Х. Силланд. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин, 1961.
5. И. М. Колытгоф, В. А. Стенгер. Объемный анализ, т. 11. ГХИ. Москва, 1952, стр. 280.

УДК 542.941.8

*Х. Т. Раудсекк, М. А. Сийрак*

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ГЕКСАНА НА ОКИСЯХ ВАНАДИЯ

(Сообщение 1)

В последние годы в химической промышленности резко увеличилась потребность в высших олефинах нормального строения. Разработан ряд методов полимеризации низших олефинов с высшими. Высшие олефины нашли применение при производстве детергентов, высших спиртов, карбонильных соединений, смазочных масел и др., в многих других процессах нефтехимического синтеза [1, 2].

Основными методами производства высших олефинов, которые могут быть использованы в промышленности, являются термический крекинг парафиновых углеводородов, полимеризация низших олефинов, дегидратация спиртов, дегидрогенизация парафинов [3, 4, 5].

В настоящее время особо большое внимание обращается на каталитическую дегидрогенизацию парафиновых углеводородов в соответствующие олефины. Проведение реакций дегидрогенизации и циклизации парафиновых углеводородов отмечено уже в 1936 г. Б. Л. Молдавским и Г. Д. Камушером [6]. В литературе имеется большое число работ по изучению механизма реакции и состава катализаторов для получения высших олефинов [17, 8]. В качестве катализаторов предложены окиси и сульфиды металлов V и VI группы периодической системы и соли. Из этих катализаторов самое широкое применение нашла  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в основном на носителе окиси алюминия [7, 9].

В связи с исследованием процессов окисления предельных углеводородов на ванадиевых катализаторах [26] было отмечена дегидрирующая способность окисей ванадия. Поэтому большой интерес представляли исследования каталитической активности этого катализатора. Следует отметить, что в литературе имеется ряд работ [10—23] по дегидрогенизации углеводорода на ванадиевых катализаторах. Однако результаты

этих работ часто противоречивы. Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ [11] отмечено, что  $V_2O_5$  без носителя не может быть катализатором при дегидрогенизации, так как главной реакцией является деструкция углеводов.

Бриггс и Тэйлор [12] получали при дегидрогенизации гептана на  $V_2O_5$  при температуре  $510^\circ$  3% олефинов и 14% ароматических углеводов. На основании данных авторов содержание олефинов и ароматических углеводов в катализате зависит от количества  $V_2O_5$  на носителе, при чем максимальное содержание олефинов получается при 2%-м содержании  $V_2O_5$  на окиси алюминия. А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова исследовали механизм процесса дегидрогенизации при использовании в качестве катализатора окиси ванадия на носителе [15].

Из результатов работы можно сделать вывод, что активным катализатором дегидрогенизации является не  $V_2O_5$ , а низшие окиси ванадия. Это подтверждается также опытами дегидрогенизации этилбензола и этилциклогексана [20—22].

Целью настоящей работы было выяснение каталитической активности окисей ванадия при реакциях дегидрогенизации и циклизации предельных углеводов  $C_6$  и выше. В настоящем сообщении мы приводим данные по дегидрогенизации гексана.

### Экспериментальная часть

Опыты были проведены на установке, состоящей из реактора, дозаторной системы, холодильников для конденсирования катализата и из батареи газометров. Реактором служила кварцевая трубка  $d=20$  мм, установленная в трубчатой электропечи. Температура измерялась термопарой, установленной в средней части реактора. Для дозировки исходного вещества использовался капиллярный дозатор. Катализат собирался в приемнике. Газообразные продукты реакции собирались в батарее из литровых газометров. В качестве катализатора использовалась прессованная и гранулированная до диаметра 3—5 мм пятиокись ванадия (марки «Ч»). Для получения катализатора, состоящего из низших окислов, пятиокись ванадия восстанавливалась пропан-бутановой смесью при температуре  $280-430^\circ C$ . Количество катализатора 30 мл.

Для каждого опыта бралось 40—50 мл гексана. Пробы катализата отбирались после пропускания 10 мл гексана. Газы, образующиеся при реакции за тот же промежуток времени, собирались в газометр. В отдельных пробах катализата определяли количество непредельных соединений бромированием бромид-броматной смесью. Параллельно проводился газо-хроматографический анализ катализатов. Использовался

газожидкостный хроматограф УХ-1. Длина колонн 6 м, диаметр 4 мм. В качестве стационарной фазы использовался дибутилфталат (30%) и дифенилформамид 20% на диатомите (24, 25). Кокс, образовавшийся в результате термической деструкции гексана, обжигался в струе  $O_2$ . Образовавшуюся при сжигании кокса двуокись углерода абсорбировали аскаритом и взвешивали. Образующиеся в ходе реакции кислоты определялись титрованием раствором щелочи. Определение состава катализатора проводилось перед началом и после окончания каждого опыта.

Таблица 1

Дегидрогенизация гексана на катализаторе  $V_2O_5$

№ опыта	№ фракции	Темп. °С	Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	Количество гексана, в %	Количество катализата, в %	Состав катализата, в %	
						гексан	бензол
16		300°	0,80	33,0	90,5	0,60	—
17		300	0,40	33,0	54,1	1,50	—
18		350	0,40	33,0	49,4		
	1			6,60		0,61	0,88
	2			6,60		2,00	1,29
	3			6,60		2,00	0,82
	4			6,60		3,04	0,80
	5			6,60		3,00	следы
15		400	0,80	33,0	78		
	1			6,60		2,80	
	2			6,60			
	3			6,60			
	4			6,60		2,50	
	5			6,60		2,60	
19		400	0,32	33,0	37,4		
	1			6,60		0,93	
	2			6,60		3,30	4,30
	3			6,60		5,40	2,92
	4			6,60		4,80	
	5			6,60		2,60	
20		400	0,20	26,40	35,2		
	1			6,60		2,10	9,60
	2			6,60		6,10	2,14
	3			6,60		6,02	0,65
	4			6,60		4,50	следы

Опыты с  $V_2O_5$

Опыты проводились при температурах 300, 350 и 400°C при объемных скоростях 0,2—0,8 час<sup>-1</sup> (в пересчете на жидкий гексан).

Результаты опытов приведены в таблицах 1 и 2.

Из опытов следует, что пятиокись ванадия имеет слабые дегидрогенизирующие и циклизирующие свойства.

При температуре 300°C и объемной скорости 0,8 час<sup>-1</sup> содержание олефинов в катализате составляет 0,6% при объем-

Таблица 2

Состав газов, образовавшихся при дегидрогенизации гексана на катализаторе  $V_2O_5$

№ опыта	№ фракции	Темп., °С	Количество образовавшегося газа, в мл на 1 г гексана	Состав газа, в объемных %				
				CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>
16		300	2,0	58,55		1,45	13,60	26,40
17		300	15,0	55,50	0,50	32,10	0,80	11,10
18		350	59					
	1		242	53,10	0,30	29,50	3,30	13,80
	2		19					
	3		11	56,20	0,35	33,35	—	—
	4		11					
15		400	90					
	1		152	49,60	0,52	9,10	2,30	34,00
	2		152	56,80	1,05	10,40	13,65	18,10
	3		75	43,80	0,72	20,10	19,90	25,50
	4		30					
5	39							
19		400	77					
	1		182	56,60	—	4,90	3,75	26,35
	2		121					
	3			61,55	0,85	19,45	10,65	7,50
	4		41	23,20	2,63	4,95	68,80	10,90
5	11							
20		400	92					
	1		235	55,25	—	2,35	9,10	32,00
	2		68					
	3		46	24,80	3,65	0,55	59,60	12,40
4	19							

ной скорости  $0,4 \text{ час}^{-1}$  не более 1,5%. Образование ароматических углеводородов при этой температуре не обнаружено. Газы содержат большое количество (более 50%)  $\text{CO}_2$ , что указывает на процессы окисления гексана. С повышением температуры реакции увеличивается количество образовавшихся олефинов, которое при  $400^\circ\text{C}$  достигает 5—6%, причем содержание олефинов в катализате увеличивается с уменьшением объемной скорости.

С повышением температуры реакции увеличивается и содержание в катализате ароматических углеводородов. Результаты опытов показывают, что содержание олефинов в первых фракциях ниже, чем в последующих. В последних фракциях содержание непредельных углеводородов снижается. Параллельно с дегидрированием протекает реакция циклизации. Первые фракции содержат до 10% бензола. Образование бензола постепенно уменьшается и последние фракции катализата содержат только его следы.

Анализ газов, образующихся при реакциях, показывает, что в опытах происходит окисление и термическая деструкция гексана (таблица 2).

В газах, образующихся при реакции, является главным компонентом  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , водород и насыщенные углеводороды.

Обильное 50—60% содержание  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  в газах в первых этапах реакции показывает, что происходит сильное восстановление катализатора. На сильное окисление гексана в процессе реакции указывает и содержание в катализате карбоновых кислот. Анализ газов, образующихся при реакциях, указывает на сравнительно низкое содержание непредельных соединений, из чего можно сделать вывод о том, что в основном протекает окислительная, а не термическая деструкция гексана. Результаты этих опытов наглядно показывают, что пятиокись ванадия восстанавливается в ходе реакции и что фактическим катализатором являются низшие окислы ванадия.

Исходя из этого в следующих сериях опытов применялись катализаторы, состоящие из смесей окисей, четырех- и пятивалентного ванадия.

#### Опыты со смесями из $\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{V}_2\text{O}_4$

В следующих реакциях использовались катализаторы нижеприведенного состава:

1.  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 42% +  $\text{V}_2\text{O}_4$  58%,
2.  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 17% — 20% +  $\text{V}_2\text{O}_4$  80—83%,
3.  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 5% +  $\text{V}_2\text{O}_4$  95%.

Результаты опытов приведены в таблице 3.

Дегидрогенизация гексана на катализаторах из смесей  $V_2O_5$  и  $V_2O_4$ 

№ опыта	№ фракции	Темп, °С	Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	Состав катализатора, в %		Количество гексана, в г	Количество катализата, в %	Состав катализата, %		С %	Степень конверсии, %	Селективность, %
				$V_2O_5$	$V_2O_4$			гексаны,	бензол,			
27		400	0,14	42	58	16,50	74,60			4,03		
	1					6,60		5,78	4,50		52,10	5,93
	2					6,60		4,85	1,18		11,80	39,60
	3					3,30		4,60	0,30		26,60	13,50
31		500	0,16	17	83	19,80	70,00			1,96		
	1					6,60		8,93	5,88		56,00	11,70
	2					6,60		8,25	1,07		27,30	25,00
	3					6,60		7,65	0,45		33,80	16,80
32		500	0,24	5,7	94,3	19,80	83,30			1,42		
	1					6,60		6,75	4,53		39,40	12,10
	2					6,60		6,40	0,58		18,50	31,1
	3					6,60		6,25	0,23		18,90	29,50
43		550	0,22	5	95	13,20	45,80			2,88		
	1					9,90		8,05	4,75		62,00	5,83
	2					3,30		6,78	1,04		56,30	5,86

Таблица 4

Состав газов, образовавшихся при дегидрогенизации гексана на катализаторе из смесей  $V_2O_5$  и  $V_2O_4$

№ опыта	№ фракции	Темп. °С	Количество образовавшегося газа, в мл на 1 г гексана	Состав газа, в об. емных %				
				$CO_2$	$C_nH_{2n}$	CO	$H_2$	$C_nH_{2n+2}$
27		400	117					
	1		216	35.60	2.80	8.25	35.40	11.25
	2		57					
	3		58	57.20	0.40	24.35	7.95	4.55
31		500	196					
	1		345	50.82	8.73	9.70	22.00	8.75
	2		121	5.40	34.90	1.70	28.80	29.20
	3		121	1.65	37.15	1.60	17.85	31.75
32		500	100					
	1		193	58.50	7.10	6.30		27.10
	2		73	19.25	27.85	4.35	5.15	43.40
	3		61	7.30	35.50	1.25	17.45	38.50
43		550	380					
	1		420	41.25	21.55	3.55	13.45	20.20
	2		87	1.60	47.20	1.20	1.00	49.00

В таблице 3 приведена степень конверсии гексана в % на исходный гексан, а также селективность процесса — количество образовавшихся олефинов в пересчете на прореагированный гексан.

Из результатов приведенных опытов вытекает, что процесс образования олефинов и ароматических углеводородов на катализаторах, состоящих из смесей четырехвалентного и пятивалентного ванадия, протекает в соответствии с теми же общими закономерностями как и на катализаторе, состоящем из пятиоксида ванадия. Результаты опытов показывают также, что катализаторы с содержанием 95%  $V_2O_4$  и 5%  $V_2O_5$  восстанавливаются в процессе реакции. На это указывает достаточно большое содержание  $CO_2$  и CO в газе, причем содержание  $CO_2$  высокое только в первых этапах реакции. Как и в опытах первой серии, ароматические углеводороды образуются только в первых этапах реакции, между тем как и в последующих этапах их количество резко уменьшается.

Результаты опытов, проведенных при температуре 500°C, принципиально аналогичны — повышается степень дегидрирования и циклизации, хотя выход катализата существенно

не изменяется. Интенсивная термическая деструкция гексана наблюдается при температурах выше  $500^{\circ}\text{C}$ . При температуре  $550^{\circ}\text{C}$  выход катализата составляет только 46%, что указывает на значительную термическую деструкцию гексана. При этом соотношение образовавшихся олефинов и ароматических углеводородов существенно не изменяется.

Анализ всех катализаторов, использованных в опытах, показывает, что в процессе катализа происходит еще сильное восстановление. Катализаторы в основном состоят из  $\text{V}_2\text{O}_3$  и содержат от 6—11%  $\text{V}_2\text{O}_4$ . Такой состав катализатора указывает на то, что катализатором процесса дегидрогенизации может являться только трехокись ванадия и что при использовании пяти- или четырехвалентного ванадия в первых этапах происходит окисление гексана и продуктов дегидрогенизации окисями ванадия.

### Выводы

1. Изучена дегидрогенизация гексана на катализаторах, состоящих из  $\text{V}_2\text{O}_5$  и из смесей  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{V}_2\text{O}_4$ .

2. Показано, что при дегидрогенизации гексана на четырех- и пятивалентных окисях ванадия в начале опыта происходит сильное восстановление окиси ванадия.

3. Показано, что при температурах  $400\text{—}500^{\circ}\text{C}$  параллельно с восстановлением  $\text{V}_2\text{O}_5$  происходит дегидрогенизация гексана (до 6%) и ароматизация (до 9,6%) гексана, при этом образование бензола в ходе протекания реакции резко уменьшается.

4. Показано, что ванадиевый катализатор восстанавливается в ходе реакции до  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Petrol, Refiner, 39, 11, 162, 1960. Перевод. Нефтехим. синтез за рубежом. ГОСИНТИ, М., вып. 2, 1961, стр. 5.
2. А. М. Бродский, К. П. Лавровский, А. Н. Румянцев, В. Н. Тимкин, Ю. Л. Фиш. Нефтехимия 4, 6, 880, 1964.
3. Х. Р. Гольдштейн. Химическая переработка нефти. Изд-во иностр. лит., М., 1961.
4. Ф. Азингер. Введение в нефтехимию. Гостоптехиздат, 1961.
5. Ф. Азингер. Химия и технология моноолефинов. Гостоптехиздат, М., 1960.
6. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер. ДАН СССР, 1, 343, 1936.
7. Н. И. Шуйкин и др. Нефтехимия, 2, 4, 1962.
8. А. Ф. Платэ. Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов. Изд-во АССР, М-Л., 1948.
9. Г. А. Тарасова, Б. А. Казанский. Нефтехимия, 1964, 4, 4, 561—6.
10. V. J. Komarevsky, T. A. Erikson. J. Am. Chem. Soc., 75, 16, 4082, 1953.
11. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Т. Ф. Буланова, Н. Д. Зеленский. ДАН СССР, 27, 7, 658, 1940.
12. В. А. Briggs, H. S. Taylor. J. Am. Chem. Soc., 63, 9, 2500, 1941.
13. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ. ДАН СССР, 27, 444, 1940.
14. Б. А. Казанский. ЖФХ, 14, 9—10, 1330—1336, 1940.
15. А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова. ЖОХ, 13, 21, 36, 202, 1943; 15, 120—130, 156, 1945; 20, 1192, 1950; 22, 765, 1952.
16. A. V. Grosse, J. C. Morrel, W. Mattox. Ind. Eng. Chem., 32, 528, 1940.
17. Г. Д. Любарский, М. Я. Каган. ДАН, СССР, 29, 8—9, 574, 1940.
18. Г. Д. Любарский. ЖФХ, 14, 9—10, 1375, 1940.
19. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. Н. Богданова, А. П. Шилова. Ж. П. Х., 14, 4—5, 435, 1941.
20. И. И. Левицкий, Н. И. Шуйкин. ДАН СССР, 92, 5, 971, 1953.
21. Н. И. Шуйкин, И. И. Левицкий. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 403, 1003, 1012.
22. Н. И. Шуйкин, И. И. Левицкий. Изв. АН СССР, ОХН, 5, 912, 1964.
23. Х. М. Миначев и др. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 4, 724.
24. О. Эйзен, Э. Арумеел, В. Йоонсон. Изв. АН ЭССР, серия физ.-мат. и техн. наук, 1960, № 2.
25. Э. Арумеел. Исследование химического состава сланцевых бензинов методом газовой хроматографии. Дисс. на соиск. уч. ст. кандидата хим. наук, Таллин, 1963.
26. Х. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А. № 228, 61, 1965.



УДК 66.091

*Х. А. Силланд, М. Э. Пыльдме*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ДИГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ СЛАНЦЕВЫХ ДИФЕНОЛОВ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ

За двадцать лет, прошедших со времени открытия эпоксидных смол, они нашли широкое и разнообразное применение. Это объясняется прекрасной адгезией, эластичностью, прочностью, светостойкостью и другими положительными свойствами эпоксидных смол. Наряду с полимерными смолами известное значение имеют также низкомолекулярные эпоксидные соединения, применяемые, в основном, в качестве стабилизаторов и пластификаторов некоторых полимеров. Поэтому производство и потребление эпоксидных смол и низкомолекулярных эпоксидных соединений неуклонно и быстро растет во всем мире.

Одним основным исходным веществом при производстве эпоксидных смол являются двухатомные фенолы, в частности дифенилолпропан. Серьезным препятствием на пути резкого увеличения производства эпоксидных смол у нас является дефицитность сырья фенольного характера. Поэтому большое практическое значение имеет расширение сырьевой базы для синтеза эпоксидных соединений.

Дополнительным источником сырья фенольного характера при производстве низко- и высокомолекулярных эпоксидных соединений могут служить сланцевые фенолы, в частности фенолы подсмольных вод. Как известно из многих работ, последние представляют собой, в основном, производные резорцина. Проблема использования фенолов весьма актуальна, так как в настоящее время имеются большие количества фенолов подсмольной воды, не находящие должного применения.

Возможность синтеза и применения эпоксидных смол из сланцевых фенолов подсмольной воды исследована в работах Х. Т. Раудсеппа и Э. Б. Ряямета в Таллинском политехническом институте [1, 2], а также в Институте сланцев Эстонской ССР [3]. В этих работах показано, что эпоксидные смолы на основе сланцевых фенолов могут быть успешно при-

менены в качестве клеев и литьевых компаундов. Вопросы получения низкомолекулярных эпоксидных соединений из сырья сланцевого происхождения и их применения пока не исследованы.

Условия синтеза моно- и диглицидных эфиров различных фенолов исследованы в целом ряде работ. Моноглицидные эфиры фенола, *n*-крезола и  $\alpha$ -нафтола получены впервые Линдемманном [4]. Получение диглицидного эфира гидрохинона описано Шлаком [5]. Аналогичным методом получены диглицидные эфиры резорцина и дифенилолпропана. Наиболее полный перечень работ по синтезу эпоксидных соединений приведен в монографии Пакена [6]. Возможности синтеза глицидных эфиров из суммарных дифенолов черемховских углей исследованы А. А. Кругликовым [7].

До настоящего времени получены глицидные эфиры многих ароматических оксисоединений. Низкомолекулярные эфиры глицидола получают при значительном избытке эпихлоргидрина по сравнению с компонентом фенольного характера. Большинство синтезов проведено при температурах 60—80°, длительность конденсации от 1,5 до 16 часов. Наряду с низкомолекулярными глицидоловыми эфирами всегда образуется некоторое количество высокомолекулярных смолообразных продуктов.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе исследовались условия синтеза диглицидных эфиров сланцевых фенолов подсмольной воды. Целью работы было получение низкомолекулярных соединений с возможно большим содержанием эпоксидной группы. В качестве фенольного компонента была использована фракция дифенолов с пределами кипения 270—320°. Ниже приводится характеристика этой фракции:

удельный вес	— 1,167;
содержание гидроксильной группы, %	— 23,60;
молекулярный вес	— 142.

На основании литературных сведений была выбрана следующая методика синтеза: фенолы растворяли в эпихлоргидрине и к полученному раствору прибавляли по каплям 30% -ный водный раствор NaOH в течение определенного времени. Конденсация проводилась в атмосфере азота. Полученные после конденсации вязкие продукты отделяли от воды и выпавшего в осадок хлористого натрия, растворяли в толуоле и промывали водой до нейтральной реакции и отсутствия иона хлора. Вода, толуол и непрореагировавший эпихлоргидрин

перегоняли при атмосферном давлении, а затем низкомолекулярные диглицидные эфиры — под вакуумом. Содержание эпоксидной группы в полученных эфирах определяли титрованием раствором бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте [8].

В работе исследовано влияние на выход диглицидных эфиров и содержание в последних эпоксидной группы:

- а) соотношения фенолов, эпихлоргидрина и щелочи;
- б) температуры конденсации;
- в) продолжительности конденсации.

Полученные результаты приведены в таблицах 1—4.

Таблица 1

Влияние выхода диглицидных эфиров и содержания эпоксидной группы от соотношения фенолов и эпихлоргидрина; (температура реакции 70°, продолжительность конденсации 6 часов)

№ опыта	Соотношение исходных веществ, в гр. экв.			Содержание эпоксидной группы, %	Выход, в % на фенолы
	фенолы	эпихлоргидрин	щелочь		
1	1	1,0	1,2	образовалась твердая смола	
2	1	1,2	1,2	31,3	75,2
3	1	1,4	1,2	32,1	78,0
4	1	1,6	1,2	33,0	97,2
5	1	1,8	1,2	33,4	104,2
6	1	2,0	1,2	32,9	109,4
7	1	2,2	1,2	32,6	113,5
8	1	2,5	1,2	31,9	121,0
9	1	3,0	1,2	31,7	120,8
10	1	4,0	1,2	31,7	127,0

Таблица 2

Зависимость выхода диглицидных эфиров и содержания эпоксидной группы от количества щелочи (температура реакции 70°, продолжительность конденсации 6 часов)

№ опыта	Соотношение исходных веществ, в гр. экв.			Содержание эпоксидной группы, %	Выход, в % на фенолы
	фенолы	эпихлоргидрин	щелочь		
11	1	2	1,0	31,0	67,0
12	1	2	1,2	32,9	109,4
13	1	2	1,5	32,7	115,0
14	1	2	1,8	32,8	96,0
15	1	2	2,0	произошло полное осмоление	

Из результатов проведенных опытов вытекает, что оптимальным соотношением эпихлоргидрина и фенолов следует считать примерно 2,0—2,2.

Поскольку в этой серии опытов количество щелочи было постоянным, то для определения оптимального количества щелочи в реакционной системе были проведены некоторые дополнительные опыты. Полученные результаты приводятся в таблице 2.

Полученные результаты показывают, что увеличение количества щелочи выше 1,2 *гр. экв.* на 1 *гр. экв.* фенолов не дает повышения содержания эпоксидной группы в полученных диглицидных эфирах. Выход эфиров несколько увеличивается с увеличением количества щелочи до 1,5 *гр. экв.*

Влияние температуры на содержание эпоксидной группы в диглицидных эфирах и выход последних характеризуют данные таблицы 3.

Таблица 3

Зависимость выхода диглицидных эфиров и содержания эпоксидной группы от температуры реакции (соотношение фенолы : эпихлоргидрин : щелочь 1 : 2,0 : 1,2, продолжительность конденсации 6 часов)

№ опыта	Температура, °С	Содержание эпоксидной группы, %	Выход, в % на фенолы
15	30	28,1	39,8
16	50	32,2	99,5
17	60	32,7	100,2
2	70	32,9	109,4
18	80	31,5	103,5
19	90	31,5	99,0

Анализ данных таблицы 3 показывает, что оптимальной температурой при синтезе диглицидных эфиров сланцевых фенолов подсмольной воды следует считать 70°. При этой температуре получается наибольший выход диглицидных эфиров, а содержание эпоксидной группы в эфирах достигает почти 33%.

При исследовании влияния продолжительности реакции исходные вещества были взяты в соотношениях — фенолы : эпихлоргидрин : щелочь 1 : 2,0 : 1,2. Конденсация проводилась при температуре 70°. Полученные результаты приведены в таблице 4.

На основании данных таблицы 4 можно заключить, что увеличение продолжительности конденсации свыше 6 часов не целесообразно, так как выход диглицидных эфиров остается практически постоянным, а содержание эпоксидной группы несколько даже снижается.

Таблица 4

Зависимость выхода диглицидных эфиров и содержания эпоксидной группы от продолжительности конденсации

№ опыта	Продолжительность конденсации, час	Содержание эпоксидной группы, %	Выход, в % на фенолы
20	2	30,1	97
21	4	30,6	110
22	6	31,9	121
23	8	31,3	121
24	10	31,3	121
25	12	31,0	121
26	14	30,7	121

При установленных оптимальных условиях был проведен синтез диглицидных эфиров в количестве, позволяющем определить необходимые качественные показатели полученных эфиров и исследовать их применимость в качестве стабилизатора и пластификатора для поливинилхлорида.

Результаты анализа приведены в таблице 5.

Таблица 5

Характеристика диглицидных эфиров сланцевых фенолов подсмольной воды

Показатель	Величина
Удельный вес . . . . .	1,173
Показатель преломления $n_D^{20}$ . . . . .	1,5395
Вязкость при 20°, сст . . . . .	400
Температура вспышки, °С . . . . .	125
Молекулярный вес . . . . .	225
Содержание эпоксидной группы, % . . . . .	30,4
Содержание гидроксильной группы, % . . . . .	0,015
Легучесть по ГОСТ 8728-58, % . . . . .	0,81

### Выводы

1. Результаты проведенной работы показывают, что на базе двухатомных сланцевых фенолов подсмольной воды можно получить мономерные диглицидные эфиры с высоким содержанием эпоксидной группы.

2. Наряду с мономерными диглицидными эфирами образуется всегда некоторое количество высокомолекулярных продуктов.

3. Оптимальными условиями при синтезе следует считать: соотношение — фенолы : эпихлоргидрин : щелочь — 1:2,0— —2,2:1,2; температура реакции 70°, продолжительность конденсации 6 часов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп, Э. Б. Ряямет. Труды ТПИ, серия А, № 185, 1960, стр. 132.
2. Х. Т. Раудсепп, Э. Б. Ряямет. Труды ТПИ, серия А, № 198, 1962, стр. 69.
3. Б. А. Архангельский и др. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 9, стр. 214 (1960); О. М. Климова, Л. В. Бояринова. Там же, стр. 226.
4. Th. Lindemann Ber. 24, 2149 (1891).
5. P. Schlack. DRP 676117 (1934).
6. А. М. Пакен. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Госхимиздат, 1962.
7. А. А. Кругликов. Химия и технология топлив и масел, 5, 51 (1959).
8. Аналитическая химия полимеров. Под ред. Т. Клайна, 1963, стр. 135.

*Х. А. Силланд, М. Э. Пылдме*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ДИГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ ПОДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ И ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

При переработке поливинилхлорида и эксплуатации маге-риалов, полученных на его основе, происходит некоторое раз-ложение полимера с расцеплением хлористого водорода. Раз-ложение связано с потемнением окраски и ухудшением свойств полимера.

Среди веществ, применяемых для стабилизации поливи-нилхлорида, важное место занимают эпоксидные соединения. Они хорошо совмещаются с поливинилхлоридом и легко при-соединяют хлористый водород, образуя при этом совершенно стабильные продукты. Эпоксидные соединения после присое-динения хлористого водорода остаются прозрачными и бес-цветными и их растворимость в стабилизируемом материале в большинстве случаев не изменяется. В настоящее время эпоксидные стабилизаторы нашли широкое применение, осо-бенно в сочетании с другими акцепторами хлористого водо-рода [1].

В качестве стабилизаторов для поливинилхлорида предло-жены различные эпоксидные соединения, например, глицид-ные эфиры фенола и его производных [2, 3], диглицидный эфир резорцина или диокси-нафталина [4], диглицидный эфир *n, n*-диоксибензофенона [5], диглицидный эфир дифенилолпро-пана [6], эпоксидированные эфиры ненасыщенных жирных ки-слот, в особенности линолевой кислоты, одно- или многоатом-ных спиртов [7] и ряд других соединений. Из большого числа возможных эпоксидных стабилизаторов наибольшее примене-ние в практике нашли диглицидные эфиры фенолов и эпокси-дированные эфиры высших жирных кислот [8].

Как пластификаторы эпоксидные соединения применяют, в основном, для пластификации поливинилхлорида и хлоркау-чуков. Имеются также некоторые сведения о применении

эпоксидных соединений в качестве пластификатора производных целлюлозы, лаков и других материалов.

В качестве пластификаторов применяют низкомолекулярные эпоксидные смолы и глицидные эфиры, в основном, двухатомных фенолов. Для пластификации поливинилхлорида с молекулярным весом свыше 20 000 рекомендуют диглицидный эфир бисфенола А в количестве не менее 20% [9]. В одном бельгийском патенте [10] также рекомендуют низкомолекулярную эпоксидную смолу для пластификации поливинилхлорида. Гринспан и Голл [11] описывают получение эффективных пластификаторов для поливинилхлорида эпоксидированием дешевых природных ненасыщенных масел, например, соевого или хлопкового. Известно также, что хорошими пластификаторами для поливинилхлорида являются эфиры эпоксидированных высших ненасыщенных жирных кислот [12].

### Экспериментальная часть

В настоящей работе была исследована способность к стабилизации и пластификации поливинилхлорида диглицидных эфиров, полученных из сланцевых фенолов подсмольной воды [13]. Исследованные диглицидные эфиры характеризуются следующими показателями:

удельный вес при 20°	— 1,173;
вязкость при 20°, сст	— 400;
температура вспышки, °С	— 125
молекулярный вес	— 225;
содержание эпоксидной группы, %	— 30,4;
содержание гидроксильной группы, %	— 0,015;
летучесть, %	— 0,81.

Опыты по стабилизации и пластификации проводились суспензионным поливинилхлоридом марки ПВХ-С5. При исследовании стабилизации применяли следующую методику: поливинилхлорид перемешивали с диглицидными эфирами в лабораторной шаровой мельнице, после чего полученную композицию выдержали для созревания в сушильном шкафу в течение 10 часов. О стабилизирующей способности диглицидных эфиров судили по повышению температуры разложения поливинилхлорида. Последняя была определена по ГОСТ-у.

При исследовании пластификации поливинилхлорид перемешивали с соответствующим количеством диглицидного эфира и полученную композицию желатинировали в сушильном шкафу при температуре 100° в течение 24 часов. Из подготовленной таким образом поливинилхлоридной массы изго-

товили на микровальцах пленки. О пластифицирующей способности диглицидных эфиров судили по повышению морозостойкости пластика по ГОСТ 5960-51. Дополнительно была определена прочность на разрыв и относительное удлинение при растяжении согласно ГОСТ 9998-62.

В целях сравнения пластифицирующих свойств диглицидных эфиров сланцевых фенолов с дибутилфталатом были при таких же условиях изготовлены пленки, где в качестве пластификатора применяли технический дибутилфталат. Полученным образцам определили также морозостойкость, прочность на разрыв и относительное удлинение при растяжении.

Результаты, полученные при исследовании стабилизации поливинилхлорида при помощи диглицидных эфиров сланцевых фенолов подсмольной воды, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость температуры разложения поливинилхлорида от содержания диглицидных эфиров

№ опыта	Содержание диглицидных эфиров, %	Температура разложения поливинилхлорида, °С
1	0	196
2	1	203
3	2	209
4	3	213
5	4	215
6	5	217

Из данных таблицы 1 видно, что диглицидные эфиры сланцевых фенолов подсмольной воды являются довольно эффективными стабилизаторами поливинилхлорида. Повышение температуры разложения поливинилхлорида при содержании эфиров 5% достигает 22 градусов. При оценке качества ис-

Таблица 2

Морозостойкость поливинилхлоридного пластика в зависимости от вида и количества пластификатора

Содержание пластификатора, в %	Морозостойкость, °С	
	Диглицидные эфиры	Дибутилфталат
20	+ 3	- 30
30	- 12	- 40
35	-	- 42
40	- 14	- 45
45	- 16	-

пользованных диглицидных эфиров следует обратить внимание на то, что в опытах был использован поливинилхлорид с относительно высокой температурой разложения (196°). В случае менее стабильного поливинилхлорида эффективность диглицидных эфиров была бы безусловно значительно выше.

Влияние исследованных диглицидных эфиров на морозостойкость поливинилхлоридного пластиката видно по данным таблицы 2.

По результатам проведенных опытов видно, что пластифицирующая способность диглицидных эфиров, судя по повышению морозостойкости пластиката, значительно ниже пластифицирующей способности дибутилфталата.

Механические свойства пластикатов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость механических свойств поливинилхлоридного пластиката от вида и количества пластификатора

Содержание пластификатора, %	Прочность на разрыв, кг/мм <sup>2</sup>		Относительное удлинение, %	
	диглицидные эфиры	дибутилфталат	диглицидные эфиры	дибутилфталат
20	2,34	1,23	5	83
30	1,25	0,52	110	104
35	—	0,16	—	60
40	0,26	0,10	118	56
45	0,21	—	156	—

Как видно из приведенных данных, механические свойства поливинилхлоридных пленок, пластифицированных диглицидными эфирами сланцевых фенолов, являются удовлетворительными. Прочность на разрыв этих пленок выше, чем у пленок, пластифицированных дибутилфталатом. Особо следует отметить, что пленки, пластифицированные диглицидными эфирами, при более высокой разрывной прочности обладают также повышенным относительным удлинением.

Как известно, эпоксидные соединения в качестве первичных пластификаторов в промышленности не применяются. Результаты настоящей работы также свидетельствуют о нецелесообразности применения диглицидных эфиров как первичного пластификатора. В смеси с другими пластификаторами диглицидные эфиры, являясь одновременно и стабилизаторами, могут успешно применяться в поливинилхлоридных композициях.

## Зыбды

1. Установлена хорошая совместимость диглицидных эфиров сланцевых фенолов с поливинилхлоридом.

2. Диглицидные эфиры сланцевых фенолов обладают значительной стабилизирующей и пластифицирующей способностью к поливинилхлориду и могут быть применены в поливинилхлоридных композициях как вторичный пластификатор и стабилизатор.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Гордон. Стабилизация синтетических полимеров. Госхимиздат, 1963, стр. 231.
2. Патент США 2 160 948 (1939).
3. Патент США 2 255 487 (1941).
4. Патент 952 879 (1947).
5. Патент США 2 371 500 (1942).
6. Патент США 2 530 353 (1949).
7. Патент ФРГ 857 364 (1950).
8. F. P. Greenspan. Ind. Eng. Chem. 50, 6, 861 (1958).
9. Патент США 2 795 565 (1953).
10. Патент Бельгии 533 138 (1954).
11. F. Greenspan, R. Gall. J. Am. Oil. Chem. Soc. 33, 9, 391 (1956).
12. I. Moorshead. Plastics, 239, 343 (1957).
13. X. A. Сялланд, М. Э. Пыльдме. См. наст. сборник стр.



*Л. И. Мэлдер, А. О. Суурпери, К. К. Богданова*

## ЭКСТРАКЦИЯ ФЕНОЛОВ ИЗ СОДОВОГО РАСТВОРА

Содовый раствор, полученный на СПК им. В. И. Ленина в результате разложения щелочных фенолов, содержит значительное количество (до 3%) фенолов. Основную часть фенолов содового раствора составляют двухатомные фенолы типа резорцина (70—75%), состав которых аналогичен составу дифенольной части фенолов сланцевой подсмольной воды. Двухатомные фенолы перегоняются в интервале температур 270—320°C. Монофенольная часть (25—30%) состоит, в основном, из оксibenзола и его производных, выкипающих в интервале температур 180—220°C. Содержание промежуточной фракции монофенолов (220—270°C) ничтожно [1].

Следовательно, по своему химическому составу фенолы содового раствора отличаются от фенолов подсмольной воды только несколько более высоким содержанием одноатомных фенолов. Использование их аналогично фенолам подсмольной воды может значительно уменьшить убыток всего комплекса выделения и производства смоляных фенолов.

В настоящей работе изучены закономерности экстракции фенолов из содового раствора органическими растворителями.

Сложные эфиры, хорошо растворяющие двухатомные фенолы, в щелочной среде легко подвергаются гидролизу, а углеводороды, применяемые в коксохимической промышленности для выделения низких одноатомных фенолов, плохо растворяют двухатомные фенолы. Исходя из вышеизложенного, в настоящей работе основным растворителем был выбран диизопропиловый эфир. Он как побочный продукт при получении синтетического изопропилового спирта является дешевым и доступным, хотя растворяет фенолы несколько хуже, чем бутилацетат.

Растворимость диизопропилового эфира в воде (0,51% при 20°C) несколько выше растворимости бутилацетата, но содержание неорганических солей в воде значительно уменьшает растворимость эфира. При концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в воде 10%.

растворимость эфира при 20°C составляет 0,06%, а при 30°C — 0,04%.

Основным физическим фактором, определяющим процесс экстракции, является коэффициент распределения подлежащего экстракции вещества между растворителем и остатком (рафинатом), выражающийся в идеальном случае отношением концентраций подлежащего экстракции вещества в фазах растворителя и рафината

$$k = \frac{C_1}{C_2}. \quad (1)$$

Обычно, однако, распределение между фазами является более сложным процессом, сопровождающимся изменением ассоциативных явлений, в результате чего фактический молекулярный вес, а следовательно и молярная концентрация распределяемого вещества изменяется в процессе установления равновесия по закону, описывающему изменение ассоциативных явлений.

Для реальных систем предложена формула Нернста-Шиллова

$$k = \frac{C_1^n}{C_2}, \quad (2)$$

где показатель степени  $n$  выражает итоговый результат протекающих в системе процессов.

В настоящей работе сделана попытка описать распределение фенолов с помощью уравнения (2). График уравнения (2) в логарифмических координатах представляет прямую, тангенс угла наклона которой равен показателю степени  $n$ . Прямая пересекает ось  $C_2$  в точке  $\lg k$ .

Коэффициент распределения фенолов содового раствора между растворителем и содовым раствором, по-видимому, зависит от следующих факторов:

- концентрация фенолов;
- химический состав фенолов;
- температура;
- свойства содового раствора (содержание карбоната и бикарбоната натрия, содержание солей карбоновых кислот и т. д.).

В настоящей работе изучены закономерности распределения фенолов между фазами на различных пробах содового раствора, представляющих следующие характерные граничные случаи:

- полученный при нормальном технологическом режиме (соотношение соды и бикарбоната 4:1—5:1, содержание

экстрагируемых органическими растворителями фенолов 20—30 кг/м<sup>3</sup>);

— с высокой степенью карбонизации (соотношение соды и бикарбоната менее 1:1);

— с нормальным содержанием карбоната и бикарбоната, но с заниженным содержанием фенолов (отстаивание фенолов от содового раствора происходило при более низкой температуре).

Характеристика примененных содовых растворов приведена в таблице 1.

Таблица 1  
Характеристика содовых растворов

Показатели	Раствор 1	Раствор 2	Раствор 3
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1160	1077	1138
Содержание Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %	11,6	2,7	8,5
Содержание NaHCO <sub>3</sub> , %	2,5	5,3	3,4
Содержание экстрагируемых органическими растворителями фенолов, кг/м <sup>3</sup>	26,6	20,4	13,9

Опыты изучения распределения между фазами проводились по следующей методике.

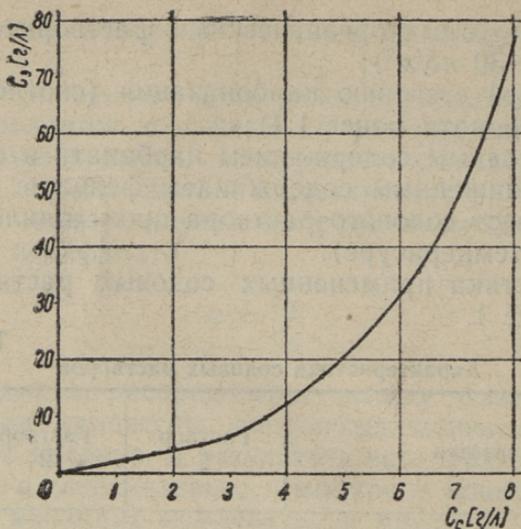
1000 мл содового раствора в делительной воронке энергично взбалтывалось с определенным количеством растворителя в течение 5 минут в изотермических условиях. После отстаивания экстракта от содового раствора слои отделялись. При наличии твердых частиц в экстракте, последний дополнительно промывался небольшим количеством (5 мл) воды или быстро фильтровался через стеклянный фильтр.

Растворитель из экстракта отгонялся на небольшой колонне до температуры в жидкости не выше 120°C. Фенолы высушивались в вакууме (2,67 кн/м<sup>2</sup>) на кипящей водяной бане до постоянного веса.

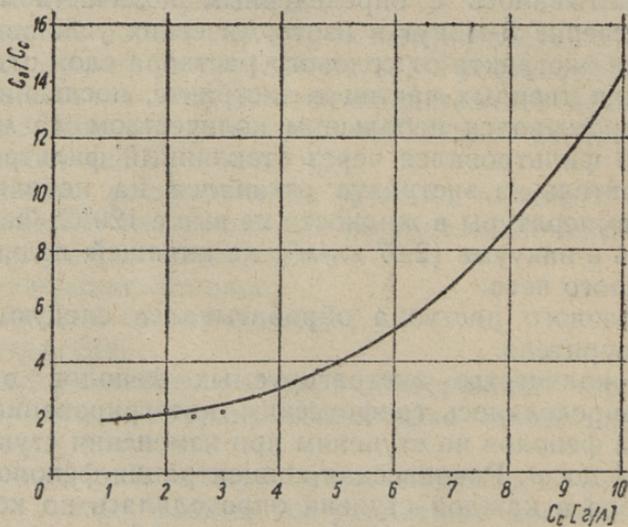
Слой содового раствора обрабатывался следующей порцией растворителя.

Общее количество экстрагируемых фенолов в содовом растворе определялось графическим интегрированием функции выхода фенолов по ступеням при изменении ступени экстракции от 1 до ∞. Равновесная концентрация фенолов в содовом растворе в каждой ступени определялась по количеству выделенных во всех предыдущих ступенях фенолов.

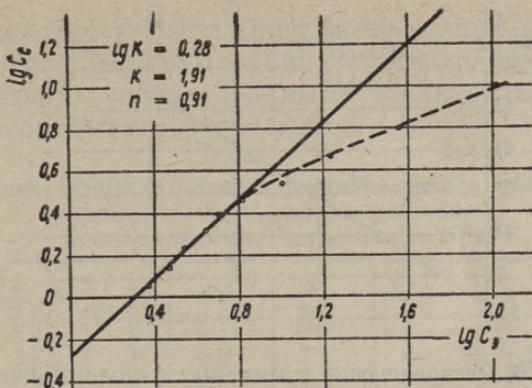
Полученные фенолы охарактеризовались содержанием ОН-группы (ацелированием) и молекулярным весом (эбуллиостатически в ацетоне).



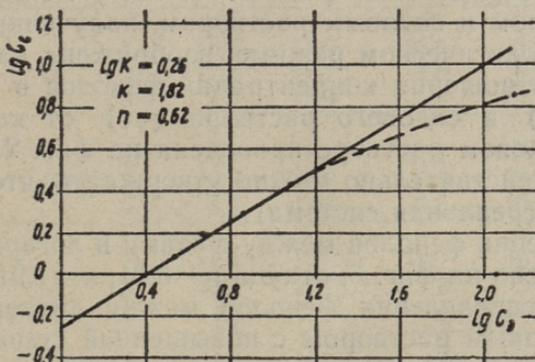
Фиг. 1. Кривая распределения суммарных фенолов содового раствора между диизопропиловым эфиром и содовым раствором, полученным при нормальном технологическом режиме ( $t=20^{\circ}\text{C}$ )



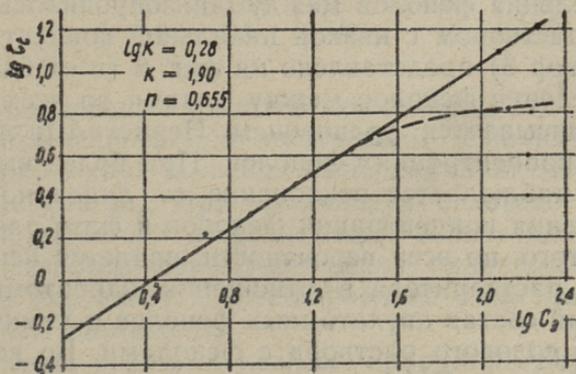
Фиг. 2.  $C_e/C_c = f(C_c)$  для суммарных фенолов. Фаза С — содовый раствор, полученный при нормальном технологическом режиме, фаза Э — диизопропиловый эфир



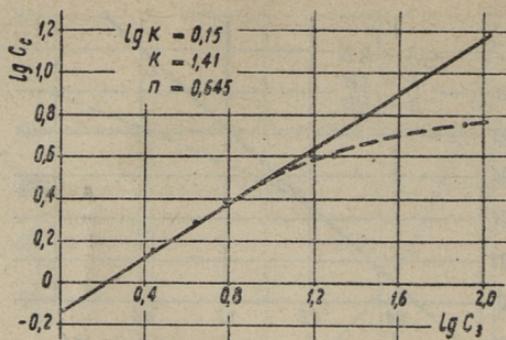
Фиг. 3. Определение постоянных уравнения Нернста-Шилова для суммарных фенолов



Фиг. 4. Распределение суммарных фенолов между диизопропиловым эфиром и содовым раствором с повышенной степенью карбонизации при 20°C



Фиг. 5. Распределение суммарных фенолов между диизопропиловым эфиром и содовым раствором с повышенной степенью карбонизации при 30°C



Фиг. 6. Распределение суммарных фенолов между диизопропиловым эфиром и содовым раствором с низким содержанием фенолов

Кривая распределения фенолов ( $t=20^\circ$ ) между диизопропиловым эфиром и содовым раствором, полученным при нормальном технологическом режиме, изображена на фиг. 1. Зависимость соотношения концентраций фенолов в фазах растворителя ( $C_s$ ) и содового раствора ( $C_c$ ) от концентрации фенолов в содовом растворе приведена на фиг. 2, на основании которой действительно можно утверждать, что  $C_s/C_c$  зависит от  $C_c$  (реальная система).

Распределение фенолов между фазами в логарифмическом виде изображено на фиг. 3, откуда  $n=0,91$ ,  $\kappa=1,91$ .

Кривые распределения фенолов между диизопропиловым эфиром и содовым раствором с повышенной степенью карбонизации (раствор 2) при различных температурах изображены на фиг. 4 и 5. При  $20^\circ\text{C}$   $n=0,62$ ,  $\kappa=1,82$ , при  $30^\circ\text{C}$   $n=0,655$ ,  $\kappa=1,90$ . Следовательно, влияние температуры контактирования ничтожно.

Распределение фенолов между диизопропиловым эфиром и содовым раствором с низкой начальной концентрацией фенолов (раствор 3) представлено на фиг. 6 ( $n=0,645$ ,  $\kappa=1,41$ ).

Распределение фенолов между фазами во всех изученных системах описывается уравнением Нернста-Шилова только при низких концентрациях фенолов. При более высоких концентрациях наблюдается отклонение от линейности в сторону повышения концентрации фенолов в фазе растворителя. Причиной этого, по всей вероятности, является некоторая селективность растворителя в отношении одноатомным фенолам, сложный состав двухатомных фенолов и химическое взаимодействие содового раствора с фенолами. Во всех изученных системах число ОН-групп, выделенных в первых ступенях фенолов, значительно ниже 2,0 (присутствие монофенолов) и, как правило, повышается в последующих ступенях.

Следующие опыты были проведены с целью проверить возможности селективной экстракции одноатомных фенолов из содового раствора углеводородными растворителями. Результаты опытов приведены в таблице 2.

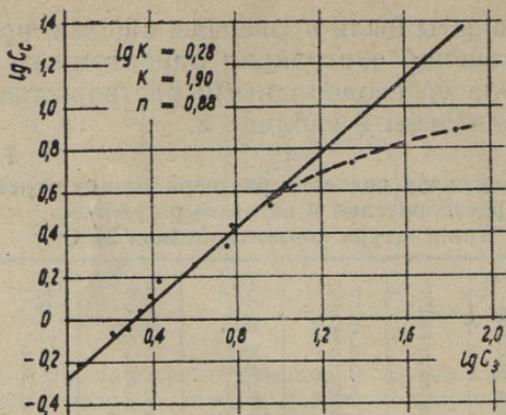
Таблица 2

Распределение фенолов содового раствора между углеводородным растворителем и содовым раствором.  
Температура контактирования 20°C

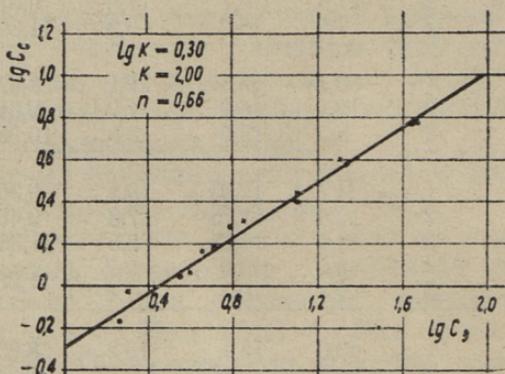
Содовый раствор (см. табл. 1)	Растворитель	Объемное соотношение растворитель: содовый раствор	Степень экстракции	Концентрация фено- лов в растворителе, г/л	Концентрация фено- лов в содовом рас- творе, г/л	Количество извлече- нных фенолов, % от взятого	Содержание СН-груп- пы в фенолах, экв кг	Молекулярный вес	Число OH-групп в молекуле
1	бензол	1 : 10	1	55,5	17,5	25,0	8,27	120,8	1,00
			2	17,4	15,7	7,6	9,08	112,1	1,02
			3	7,6	15,0	3,3	11,32	13,2	1,48
1	толуол	1 : 10	1	50,1	18,5	22,1	8,67	116,2	1,01
			2	16,8	16,8	7,2	9,61	110,0	1,06
			3	8,3	15,9	3,5	10,98	134	1,47
2	бензол	1 : 10	1	24,7	12,95	16,2	9,35	130,2	1,22
			2	12,0	11,75	7,8	9,45	127,2	1,20
			3	4,0	11,35	2,5	11,35	142	1,61
			4	4,2	10,9	2,7	11,22	144,7	1,62
			5	2,1	10,7	1,4			
2	бензол	1 : 20	1	40,0	13,1	13,2	8,85	130,5	1,15
			2	21,1	12,05	6,95	9,31	127,0	1,18
			3	11,0	11,5	3,5	10,0	125,0	1,25
			4	8,0	11,1	2,65	11,1	143	1,59
			5	5,4	10,8	1,8			

Анализ полученных фенолов показывает, что из содового раствора, полученного при нормальном технологическом режиме, в первых двух ступенях выделены практически чистые одноатомные фенолы. При применении содового раствора с повышенной степенью карбонизации селективные свойства бензола растворять преимущественно одноатомные фенолы значительно ухудшаются. Растворяющие свойства бензола и толуола почти одинаковы.

Проведенные опыты показали принципиальную возможность селективного выделения одноатомных фенолов экстракцией бензолом или толуолом, но практическое осуществление процесса возможно только при постоянстве состава содового



Фиг. 7. Распределение двухатомных фенолов между диизопропиловым эфиром и содовым раствором, полученным при нормальном технологическом режиме

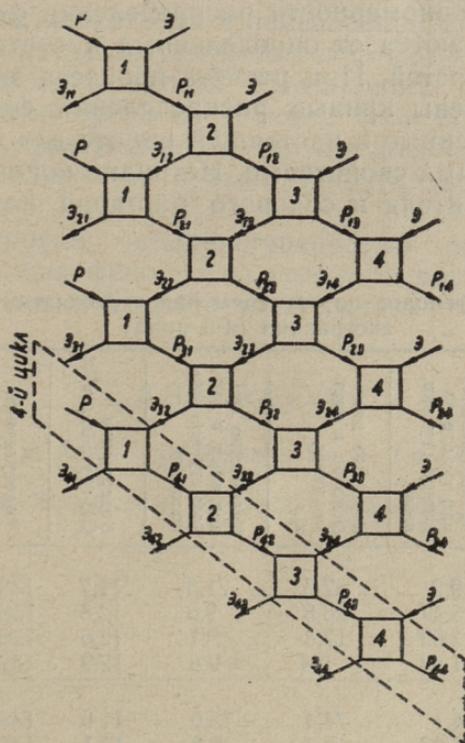


Фиг. 8. Распределение двухатомных фенолов между диизопропиловым эфиром и содовым раствором с повышенной степенью карбонизации

раствора, поскольку селективность углеводородов по отношению к монофенолам проявляется только при низкой концентрации  $\text{NaHCO}_3$ . Следовательно, при выборе метода разделения моно- и дифенолов селективной экстракции необходимо предпочитать дистилляцию.

Полученные после экстракции углеводородным растворителем пробы содового раствора обрабатывались диизопропиловым эфиром. Анализ выделенных эфиром фракций фенолов показал, что они практически состояли из двухатомных фенолов. На фигурах 7 и 8 представлены в логарифмических координатах кривые распределения двухатомных фенолов между фазами.

Распределение двухатомных фенолов между диизопропиловым эфиром и содовым раствором с повышенной степенью карбонизации (фиг. 8) удовлетворительно описывается уравнением Нернста-Шилова ( $n=0,66$ ,  $\kappa=2,0$ ), но при применении более щелочного раствора (фиг. 7.) проявляется отклонение от линейности в сторону повышения концентрации фенолов в растворителе, отмечаемое уже при распределении суммарных фенолов.



Фиг. 9. Операционная схема четырехступенчатой противоточной экстракции

С целью проверить распределение фенолов между фазами в близких к реальному экстракционному процессу условиях была моделирована четырехступенчатая противоточная экстракция. Противоточный процесс имитировался с помощью 1. н. ступенчато-непрерывной экстракции [2], операционная схема которой приведена на фиг. 9 (Э-экстракт или растворитель, P — содовый раствор, первый индекс — номер цикла, второй индекс — номер ступени экстракции).

Опытным путем было установлено, что уже 4-й цикл бли-

зок к стационарному режиму. В последующих циклах выход и качество экстракта изменились незначительно.

Распределение фенолов в процессе ступенчато-непрерывной экстракции по ступеням приведено в таблице 3. Исходный содовый раствор, полученный при нормальном технологическом режиме, содержал экстрагируемых фенолов  $26,9 \text{ кг/м}^3$ . Следовательно, степень извлечения фенолов при Э/Р=2:10 составляет 71,3%, а при Э/Р=3:10 — 89,6%.

Результаты опытов ступенчато-непрерывной экстракции показали, что закономерности распределения фенолов между фазами не отличаются от определенных в статических условиях закономерностей. При расчете процесса экстракции могут быть применены кривые распределения фенолов между фазами, определенные в настоящей работе для содовых растворов с различными свойствами. Нетрудно показать, что соотношение растворителя и содового раствора необходимо вы-

Таблица 3

Распределение фенолов по ступеням при ступенчато-непрерывной экстракции (4-й цикл)

Объемное соотношение растворитель: содовый раствор	Ступень экстракции	Количество извлеченных фенолов при выходе из данной ступени, $\text{кг/м}^3$	Концентрация фенолов в растворе, $\text{г/л}$	Количество выделенных в данной ступени фенолов, %	Содержание ОН группы, экв/кг	Молекулярный вес	Элементарный состав, %	
							С	Н
2:10	1	19,2	87,5	71,5	11,7	138	72,7	7,22
	2	5,47	26,8	9,6	12,8	136	70,5	7,25
	3	3,62	17,8	9,1	12,6	136,5	69,4	7,15
	4	1,88	9,4	9,8	12,9	137	68,9	6,95
3:10	1	24,1	74,4	75,0	11,6	136	72,1	7,13
	2	6,03	19,7	9,2	13,1	135	70,5	7,17
	3	3,80	12,5	7,4	12,7	135	69,4	7,10
	4	2,01	6,7	8,4	12,9	135	68,8	6,98

брать в пределах 2:10 до 3:10, а число теоретических контактов 3—4. Дальнейшее повышение количества растворителя или числа ступеней приводит к незначительному повышению степени извлечения фенолов.

### Выводы

1. Изучены закономерности распределения фенолов содового раствора между фазами диизопропилового эфира и содового раствора с различными свойствами. Коэффициент распределения фенолов зависит от следующих факторов: состава

фенолов, концентрации фенолов, свойств содового раствора, температуры.

2. Распределение суммарных фенолов описывается точно уравнением Нернста-Шилова только при низких концентрациях фенолов. При более высоких концентрациях проявляется отклонение от линейности в сторону повышения концентрации фенолов в фазе растворителя. Определены коэффициенты  $n$  и  $k$  уравнения Нернста-Шилова. Показатель степени  $n$  для содового раствора, полученного при нормальном технологическом режиме, и раствора с повышенной степенью карбонизации лежит в пределах соответственно 0,81—0,91 и 0,62—0,66.

3. Изучены возможности селективного выделения одноатомных фенолов путем экстракции бензолом или толуолом. Селективность углеводородов по отношению к монофенолам проявляется только при низкой концентрации  $\text{NaHCO}_3$  в содовом растворе.

4. Моделирован четырехступенчатый процесс противоточной экстракции фенолов из содового раствора и определено распределение фенолов по ступеням.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Мэлдер, А. О. Суурпере, Ю. А. Таннер. См. наст. сборник стр. 55.
2. Л. Альдерс. Жидкостная экстракция. Издинлит, Москва, 1962.



*Л. И. Мэлдер, А. О. Суурпери, Ю. А. Таннер*

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ФЕНОЛОВ СОДОВОГО РАСТВОРА

Основная часть сланцевой смолы в ЭССР производится на Сланцеперерабатывающем комбинате им. В. И. Ленина, где суммарная смола полукоксования (за исключением тяжелой генераторной смолы) после обессоливания разделяется дистилляцией на бензин, дизельную атмосферную фракцию и остаток.

Дизельная атмосферная фракция с пределами кипения приблизительно 200—325°C обесфенолируется водным раствором едкого натра. Полученный при этом фенолят для удаления нейтральных масел промывается углеводородным растворителем и разлагается углекислым газом (сланцевый бытовой газ). К полученной смеси фенолов и содового раствора с целью улучшения процесса отстаивания добавляется толуол в количестве около 1:1 по объему (на фенолы). Отстаивание содового раствора от смеси фенолов и толуола производится при температуре 60—65°C.

По существующим условиям отстаивания в водном слое (содовом растворе) остается 2—3% фенолов. Вместе с содовым раствором они подаются на установку каустификации, а в дальнейшем в составе щелочи — на установку дефеноляции дизельной фракции. Содержание фенолов в щелочи ухудшает степень обесфеноливания смолы или вызывает необходимость повышения расхода, а вместе с тем и повышение невозвратных потерь щелочи.

Часть циркулирующих по схеме «дефеноляция смолы — разложение фенолятов — каустификация» фенолов подвергается в щелочном растворе окислению и полимеризации и выводится из цикла в виде нерастворяющегося в органических растворителях шлама (пека). Эта часть составляет по нашим данным 30—40% от циркулирующих фенолов в цикле.

До настоящего времени отсутствуют достоверные данные о химическом составе фенолов, остающихся по существующей



Фенолы были разделены дистилляцией в вакууме при остаточном давлении  $1,33 \text{ кн/м}^2$  (10 мм рт. ст.) на 21 фракцию.

Выход фракций и их некоторые показатели приведены в таблице 1. Распределение фенолов и гидроксильной группы

Таблица 1

Вакуумная дистилляция фенолов содового раствора

№ фракции	Пределы кипения при $1,33 \text{ кн/м}^2$ (10 мм рт. ст.) °С	Пределы кипения при атм. давлении, °С (расчетные)	Выход фракции, % от исходных фенолов	Содержание ОН-группы, экв/кг	Молекулярный вес	Число ОН-групп на молекулу
1	до 79,5	до 191	5,85	8,47	106,3	0,90
2	79,5—83,5	191—195	6,22	9,45	106,3	1,00
3	83,5—86,5	195—200	3,16	9,00	103,6	0,96
4	86,5—93,5	200—210	4,15	8,90	111,0	0,99
5	93,5—101	210—220	2,12	8,83	112,1	0,99
6	101—108	220—230	0,79	8,13	123,0	1,00
7	103—115,5	230—240	0,70	7,75	131,0	1,02
8	115,5—131,5	240—250	0,38	7,47	136,5	1,02
9	131,5—139	250—260	0,21	7,26	139,7	1,01
10	139—147	260—270	0,22	7,77	140,0	1,09
11	147—153	270—280	1,91	10,24	144,0	1,475
12	153—156,5	280—285	2,14	11,51	139,7	1,605
13	156,5—160	285—290	4,40	12,18	138,8	1,69
14	160—163,5	290—295	4,95	12,45	139,8	1,74
15	163,5—166,5	295—300	10,15	13,16	139,0	1,83
16	166,5—170	300—305	19,15	13,50	138,5	1,87
17	170—173,5	305—310	8,50	13,81	139,7	1,93
18	173,5—179,5	310—320	6,23	13,40	141,2	1,90
19	179,5—187	320—330	2,60	12,38	155,0	1,92
20	187—194	330—340	1,09	11,53	161,0	1,86
21	194—201	340—347	0,66	11,18	167,0	1,87
остаток и потери	выше 201	выше 347	14,57	8,19	299	2,43

по пересчитанным на атмосферное давление температурам кипения изображено графически на фигурах 1 и 2. Пересчет температуры кипения проводился по номограммам, приведенным В. Я. Михельсоном [1] для сланцевых фенолов. Для фенолов с температурой кипения до  $240^\circ\text{C}$  применялась номограмма одноатомных фенолов, а для фенолов с температурой кипения выше  $240^\circ$  — номограмма двухатомных фенолов. Рассчитанные по указанным номограммам температуры кипения двухатомных фенолов несколько выше температур, рассчитанных другими методами.

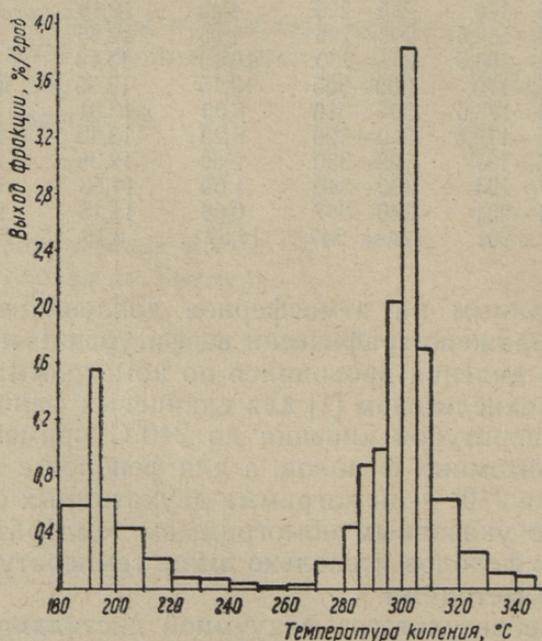
Сравнение результатов вакуумной дистилляции с разгонкой по Энглеру и содержание ОН-группы во фракциях приведены на фиг. 3.

Полученные фракции 1—9 представляли собой бесцветные низковязкие жидкости. По мере повышения температуры кипения указанных фракций молекулярный вес их повышается, а содержание ОН-группы уменьшается. Среднее число ОН-группы равно, в пределах погрешности опыта, единице. По-видимому, фракции 1—9 представляют собой одноатомные фенолы.

Содержание нейтральных масел в первой фракции равнялось 15,2%, а во всех последующих не превышало 0,5—1,0%. Следовательно, пределы кипения основной массы нейтральных масел ниже начала кипения фенолов. В промышленности они могут быть легко выделены путем отбора предварительной фракции.

Фракция 10 представляла собой вязкую бесцветную жидкость. Фракции 11—18 были светлоокрашенными или бесцветными, почти не имели запаха и не темнели со временем. В течение нескольких дней они превратились в высоковязкую кристаллическую массу.

По данным анализов фракции 10—12 представляют собой смесь одноатомных и двухатомных фенолов, а фракции 13—18 практически являются двухатомными фенолами. Рассчитанное на основании молекулярного веса и содержания



Фиг. 1. Распределение фенолов содового раствора по температурам кипения

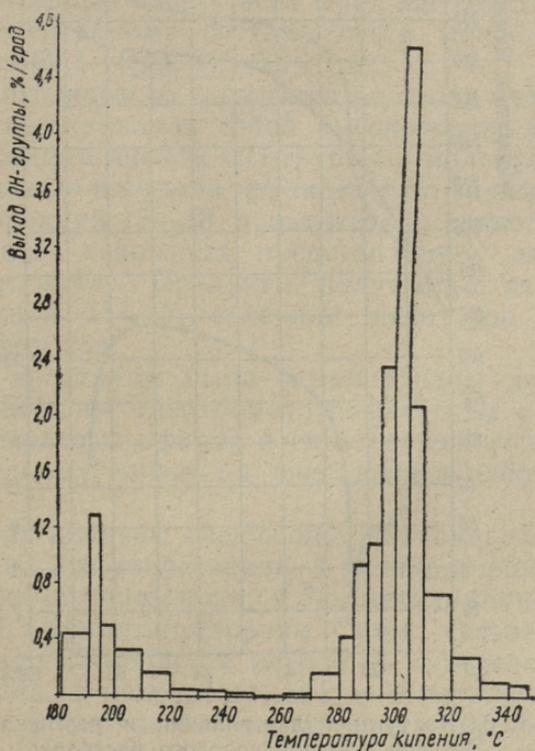
ОН-группы среднее число гидроксильных групп в молекуле у двухатомных фенолов должно быть несколько ниже двух, поскольку при ацелировании по Верлею реагируют только 90—95% гидроксильных групп двухатомных фенолов [2].

Фракции 19—21 были коричневатые высоковязкие жидкости, незначительно темнеющие со временем. Они состоят, по всей вероятности, из двухатомных фенолов и подвергавшихся частично разложению низкомолекулярных продуктов конденсации.

Приведенные данные показывают, что при распределении фенолов содового раствора по температурам кипения проявляются два четко выраженных максимума: в интервале 70—101°C и 153—179°C (при 1,33 кн/м<sup>2</sup>). Первый из них соответствует низшим одноатомным фенолам с температурой кипения при атмосферном давлении, примерно, до 220°C. Количество этой части составляет 20—22%.

Количество промежуточной фракции одноатомных фенолов 101—147° (при 1,33 кн/м<sup>2</sup>) ничтожно — 2,26%.

Общее количество дистиллятных фракций двухатомных



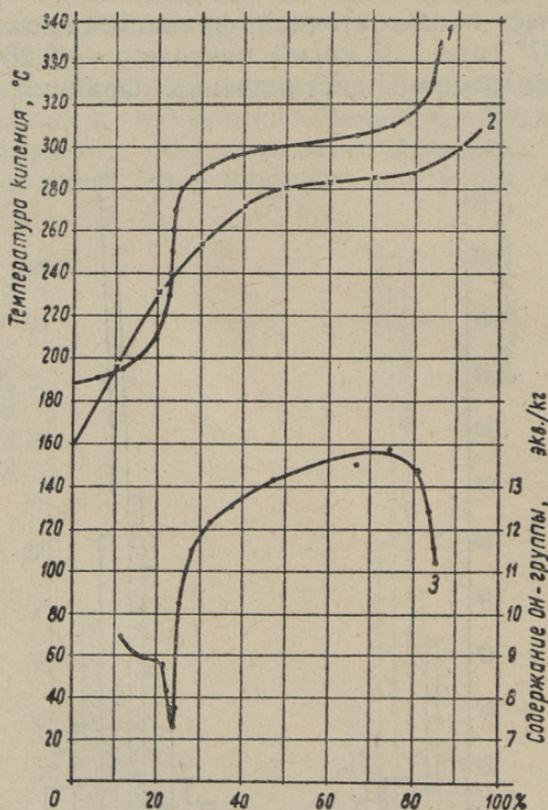
Фиг. 2. Распределение ОН-группы фенолов содового раствора по температурам кипения

фенолов (13—18) составляет 53,5%. В интервале 163,5—173,5°C перегоняется почти 40% исходных фенолов. Двухатомные фенолы являются основными составляющими также во фракциях 11—12 (выход 4,05%) и 19—21 (выход 4,35%).

Содержание карбоксильной группы ни в одной фракции не превышало 0,01 экв/кг, а содержание золы в исходных фенолах 0,02%. Следовательно, при экстракции фенолов диизопропиловым эфиром карбоновые кислоты полностью остаются в содовом растворе.

С целью более детальной характеристики дифенольных фракций, они были перекристаллизованы из 1,2-дихлорэтана. Баланс кристаллизации приведен в таблице 2.

Общий выход кристаллов составлял 17,66% от исходных фенолов (около 31% от дифенольных фракций). Высушенные кристаллы представляли собой белый или желтоватый



Фиг. 3. Вакуумная дистилляция и разгонка по Энглеру фенолов содового раствора:

- 1 — вакуумная дистилляция, 2 — разгонка по Энглеру,  
3 — содержание OH-группы во вакуумных фракциях, экв./кг

Таблица 2

Свойства кристаллов, выделенных из фракций фенолов содового раствора

№ фракции по табл. 1	Выход кристаллов, % от исходной фракции	Выход кристаллов, % от исходных фенолов	Температурный предел плавления, °С	Содержание ОН-группы, экв/кг	Молекулярный вес	Элементарный состав, %		
						С	Н	О
11	9,9	0,19	117—138	14,65	138,8	69,1	7,11	23,8
12	15,2	0,33	118—136	14,70	137,8	69,1	7,06	23,8
13—14	27,3	2,55	117—134	14,68	135,6	69,1	6,88	24,0
15—16	30,4	8,90	111—122	14,80	135,6	69,4	7,10	23,5
17	35,9	3,05	71—88	14,95	135,6	69,2	7,04	23,8
18	42,5	2,64	75—82	14,10	139,0	69,3	7,05	23,6

продукт. Кристаллы не имели определенной температуры плавления. Температурный предел плавления фракций 11—16 около 40° выше температурного предела плавления фракций 17—18, хотя различия в других показателях незначительны. Элементарный состав всех фракций кристаллов соответствовал элементарному составу смеси моно- и диметилрезорцинов (С=69,1—69,4, Н=6,8—7,1).

Фенолы, полученные из маточного раствора путем отгонки растворителя, представляли собой высоковязкие желтоватые жидкости со средним числом ОН-группы в молекуле, незначительно ниже, чем у исходной фракции. По-видимому, кристаллизация фракций 15—18 практически приводит лишь к концентрированию некоторых представителей двухатомных фенолов в кристаллах. Продукты, полученные из маточного раствора фракции 11—17, содержат некоторое количество одноатомных фенолов.

Некоторые кристаллы были метилированы диметилсульфатом с дальнейшим газохроматографическим разделением полученных метиловых эфиров и спектроскопической идентификацией отдельных пиков по описанной в работе [3] методике\*.

В кристаллах найдены следующие индивидуальные дифенолы: резорцин, 2-метилрезорцин, 4-метилрезорцин, 5-метилрезорцин, 2,5-диметилрезорцин, 4,5-диметилрезорцин, 5-этилрезорцин и 2,4,5-триметилрезорцин. Сумма указанных соединений составляла 82—86% от исходных кристаллов. Содержание резорцина, 2-метилрезорцина и 4-метилрезорцина во всех изученных фракциях было ничтожно — 0,2—4%. Основ-

\* Анализ кристаллов проведен в Институте сланцев под руководством канд. техн. наук Ю. Э. Лилле.

ную массу составляли три соединения — 5-метилрезорцин (23—28%), 2,5-диметилрезорцин (24—35%) и 5-этилрезорцин (9—19%).

Характерно распределение основных составляющих по температурам кипения. При повышении температуры кипения исходной фракции содержание 2,5-диметилрезорцина уменьшается, а 5-этилрезорцина — повышается. Содержание 5-метилрезорцина переходит через небольшой максимум. Такая же закономерность проявляется в составе фенолов подсмольной воды [3].

В. В. Макейкина и Б. И. Иванов [4] и А. Я. Аарна и А. Я. Рятсеп [5] получили чистые метил- и диметилрезорцины путем перекристаллизации дифенольных фракций фенолов подсмольной воды. В настоящей работе не удалось повторной перекристаллизацией кристаллов из фракций 163,5—179,5° (при 1,33 кн/м<sup>2</sup>) получить продукты с определенной температурой плавления, хотя температурный предел плавления после каждой перекристаллизации незначительно уменьшался. В таблице 3 приведен индивидуальный состав кри-

Таблица 3

Состав и свойства кристаллов, полученных четырехкратной перекристаллизацией дифенольных фракций

Показатели	Номер исходной фракции по табл. 1		
	15—16	17	18
Температурный предел плавления, °С	128—136	86—89	87—90
Содержание ОН-группы, экв/кг	15,0	14,2	13,7
Молекулярный вес	131	131	133
Число ОН-групп в молекуле (расчетное)	1,97	1,86	1,82
Элементарный состав, %:			
С	68,6	68,6	69,8
Н	7,09	6,89	7,17
О	24,3	24,5	23,0
Индивидуальный состав, %:			
5-метилрезорцин	28,8		31,1
2,5-диметилрезорцин	35,0		1,8
5-этилрезорцин	7,5		39,1
4,5-диметилрезорцин	5,5		5,9
2,4,5-триметилрезорцин	11,4		1,2
остальные дифенолы	11,8		18,9

сталлов после четырехкратной перекристаллизации из дихлорэтана, бензола и смеси бензола и дихлорэтана (1:1). Полу-

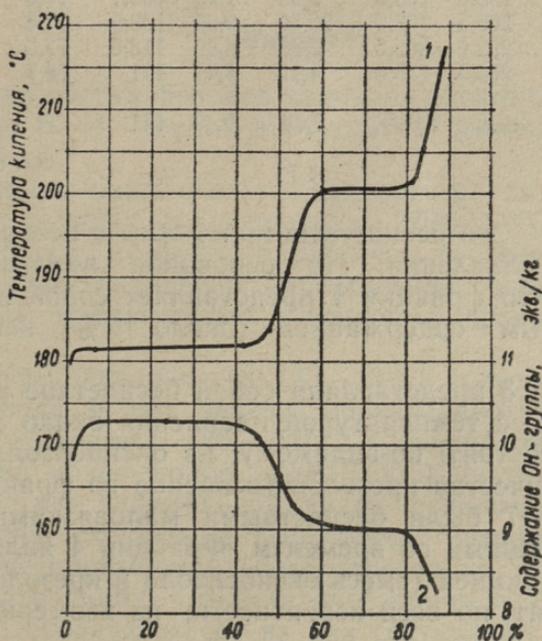
ченные кристаллы состоят из нескольких соединений, а соотношение отдельных составляющих в ходе перекристаллизации изменялось незначительно.

Приблизительно 20—25% суммарных фенолов содового раствора перегоняется в интервале температур 180—230°C (монофенольная часть). С целью более детальной характеристики этой части она была разделена ректификацией на высокоэффективной колонне.

Исходные монофенолы представляли собой фракцию суммарных фенолов содового раствора, выкипающую до 230°C (122,5° при 2,67 кн/м<sup>2</sup>). Выход монофенолов при перегонке составил 25,3% от исходных фенолов.

Характеристика монофенольной части:

плотность $d^{20}$	1,044
содержание ОН-группы, экв/кг	9,18
содержание СООН-группы, экв/кг	0,01
молекулярный вес	106
содержание нейтральных масел, об. %	0,7
элементарный состав, %: С	76,83
Н	7,32
О+S	15,85



Фиг. 4. Вакуумная дистилляция монофенольной части фенолов содового раствора:

1 — температура кипения, °С; 2 — содержание ОН-группы, экв/кг

Ректификация проводилась в вакууме при остаточном давлении 2,67 кн/м<sup>2</sup> (20 мм рт. ст.). Пределы кипения отбираемых фракций были выбраны с учетом температур кипения производных оксибензола. Баланс дистилляции приведен в таблице 4. Кривые температуры кипения и содержания ОН-группы изображены на фиг. 4.

Таблица 4  
Вакуумная дистилляция монофенольной части фенолов содового раствора

№№ фракций	Пределы кипения при 2,67 кн/м <sup>2</sup> (20 мм рт. ст.), °С	Пределы кипения при атм. давлении (расчетные), °С	Выход фракции, % от исходных фенолов, %	Содержание ОН-группы, экв кг	Молекулярный вес	Элементарный состав, %		
						С	Н	О
1	до 84,5	до 181,2	6,00	8,32	98,4	76,8	6,61	16,6
2	84,5—85,2	181,2—182,0	35,60	10,30	94,4	77,1	6,71	16,2
3	85,2—87,0	182,0—183,8	6,21	10,10	95,5	77,1	6,59	16,3
4	87,0—92,0	183,8—190,5	4,14	9,65	100,0	77,5	7,17	15,3
5	92,0—95,3	190,5—195	2,03	9,30	107,0	77,5	7,41	15,1
6	95,3—100,0	195,0—200,5	5,94	9,20	103,1	77,9	7,49	14,6
7	100,0—101,0	200,5—202,0	20,55	9,05	108,5	77,8	7,57	14,6
8	101,0—104,0	202,0—205,5	2,98	8,80	113,5	77,5	7,26	14,2
9	104,0—111,8	205,5—215,5	4,15	8,41	121	78,7	8,16	13,1
остаток по-тси	выше 111,8	выше 215,5	7,70	9,40	141			
			4,70					

Фракция 1 — это бесцветные кристаллы с неопределенной температурой плавления. На основании анализов можно предполагать, что фракция 1 представляет собой оксибензол со значительным содержанием (около 18%) нейтральных масел.

Фракции 2 и 3 представляли собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления около 38°C. Данные фракции состоят, по-видимому, из оксибензола и незначительного количества крезолов (особенно во фракции 3).

Фракции 4—7 были бесцветными маловязкими жидкостями, не темневшими со временем. Фракция 4 является промежуточной фракцией (смесь оксибензола и крезолов). Фракции 5—7 состоят, по всей вероятности, из изомерных крезолов.

Фракции 8—9 представляли собой маловязкие жидкости, которые в течение нескольких недель окрашивались в коричневатый цвет. По данным анализов во фракции 9 можно

предполагать присутствие различных ксиленолов (или этилфенола).

В монофенольной части фенолов содового раствора проявляются два характерных максимума выхода (181,2—182°C и 200,5—202,0), соответствующие температурам кипения оксибензола и смеси *m*- и *n*-крезолов. Почти не наблюдается максимума при предполагаемой температуре кипения *o*-крезола. Содержание оксибензола в монофенольной части достигает 48% (12% от суммарных фенолов содового раствора). Общее содержание крезолов составляет 20—25% от исходных монофенолов.

Согласно имевшимся ранее данным, содержание оксибензола в сланцевой смоле ничтожно, а в фенолах сланцевой подсмольной воды соотношение оксибензол:крезолы равняется 1:2,3. По всей вероятности, в результате большей стойкости оксибензола к реакциям окисления и конденсации по сравнению с другими одноатомными фенолами, он концентрируется в циркулирующем содовом растворе. При нарушении установившегося в настоящее время равновесия фенолов путем обесфеноливания содового раствора, взаимное соотношение отдельных составляющих монофенольной части, несомненно, изменится.

### Выводы

1. Изучен состав фенолов содового раствора, полученного на СПК им. В. И. Ленина в результате разложения сланцевых фенолятов.

2. Основную часть фенолов содового раствора (70—75%) составляют выкипающие в пределах 270—320°C двухатомные фенолы, состав которых аналогичен составу дифенольной части фенолов сланцевой подсмольной воды (метилловые, диметилловые, триметилловые и этиловые производные резорцина).

3. Монофенольная часть (25—30%) состоит, в основном, из оксибензола и его первых производных, выкипающих в интервале температур 180—220°C. Содержание промежуточной фракции монофенолов (220—270°C) ничтожно.

4. В составе дифенольной части фенолов содового раствора найдены следующие соединения: резорцин, 5-метилрезорцин, 2-метилрезорцин, 4-метилрезорцин, 5-этилрезорцин, 2,5-диметилрезорцин, 4,5-диметилрезорцин и 2,4,5-триметилрезорцин. Основную массу из них составляют 5-метилрезорцин, 5-этилрезорцин и 2,5-диметилрезорцин.

В составе монофенольной части найдены: оксибензол, *m*-крезол и *n*-крезол.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Михкельсон. О выделении двухатомных фенолов из сланцевых смол. Диссерт. канд. техн. наук, Таллин, 1963, (Библ. ТПИ).
2. А. Я. Аарна, Х. В. Липпмаа. Труды ТПИ, серия А, № 215, 109 (1964).
3. Ю. Лилле, Х. Кундель. Горючие сланцы, № 6, 17 (1965).
4. В. В. Макейкина, Б. И. Иванов. Труды ВНИИТ, вып. 13, 74 (1964).
5. А. Я. Аарна, А. Я. Рятсеп. Труды ТПИ, серия А, № 215, 183 (1964).

УДК 57715

*А. И. Кэстнер, К. А. Каск,  
М. Ю. Крезн, В. Крозинг*

## ОЧИСТКА ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ

При переработке пищевого сырья в высококачественные, легко усвояемые и вкусные продукты в ряде случаев целесообразно применять ферментные препараты. В настоящее время с этой целью применяются главным образом гидролазы, т. е. ферменты, катализирующие гидролиз биополимеров.

В развитых капиталистических странах выпускаются десятки тысяч тонн ферментных препаратов в год [1]. В Советском Союзе ферментная промышленность пока отстает от требований народного хозяйства. В течение начинающей пятилетки производство ферментов должно увеличиваться в шесть раз. Естественно, что Эстонская ССР как республика с развитой пищевой промышленностью должна иметь свою ферментную промышленность.

В условиях нашей республики целесообразно использовать ферментные препараты в хлебной, мясной, молочной и соковой промышленности. На пути промышленного получения и применения ферментных препаратов стоит ряд еще не решенных проблем. В связи с тем на кафедре органической химии Таллинского политехнического института начаты работы по прикладным вопросам энзимологии. Наряду с технологическими вопросами внедрения ферментных препаратов в производство имеет первостепенное значение проблема очистки и концентрирования ферментов.

Самым распространенным методом получения промышленно важных ферментных препаратов является выращивание разных микроорганизмов (плесеней, бактерий, актиномицетов). Полученные культуры микроб имеют значительную активность, но ввиду наличия разных посторонних веществ могут быть непосредственно применены только в отдельных отраслях промышленности (напр. в спиртовой и кожевной

промышленности). Кроме того, в целом ряде случаев целесообразно, но иногда даже необходимо, разделить исходный комплекс ферментов во фракции.

Так, например, качество хлеба можно повышать прибавкой в тесто амилазы, но протеиназа в том случае ухудшает свойства продукта. Оба эти ферменты часто существуют совместно в культурах микроорганизмов. Поэтому исследование методов очистки и разделения ферментов имеет неоспоримое практическое значение.

Ниже изложены результаты, полученные нами при исследовании ферментного комплекса плесневого гриба *Aspergillus oгуzae*.

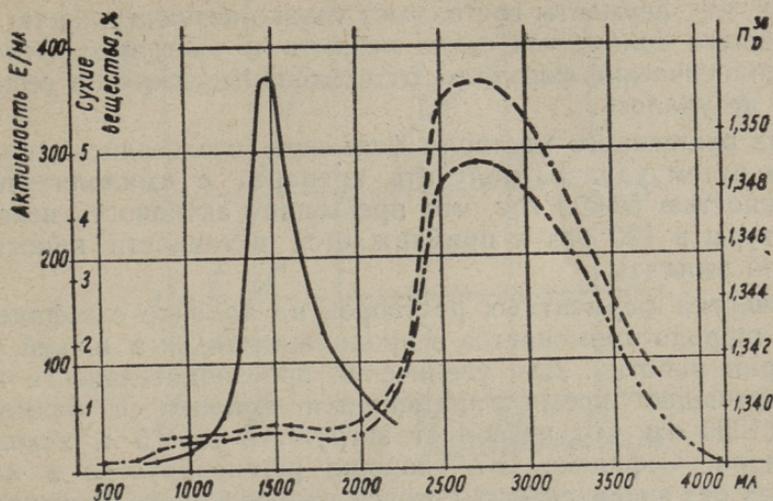
В экспериментах исходили из сухой культуры гриба *Aspergillus oгуzae*, выращенного в Тукумском ферментном заводе (Латвийская ССР). Ферменты экстрагировали из культуры в шестисекционной диффузоре 0,1 М ацетатным буфером с  $\text{pH}=4,7$ . При соотношении вода : культура 1 : 1,3 получили экстракт с общей амилолитической активностью 245 Е/мл. Амилолитическую активность определяли при 30°, йодометрически определяя образующие при ферментативном гидролизе свободные альдегидные группы. Выход фермента составил 75% исходного.

Полученные экстракты концентрировали выпариванием в вакууме. Полученный раствор имел активность 478 Е/мл, при потерях активности не выше 15%. Концентрирование вымораживанием дало худшие результаты, так как значительная часть ферментов осталась в кристаллах льда.

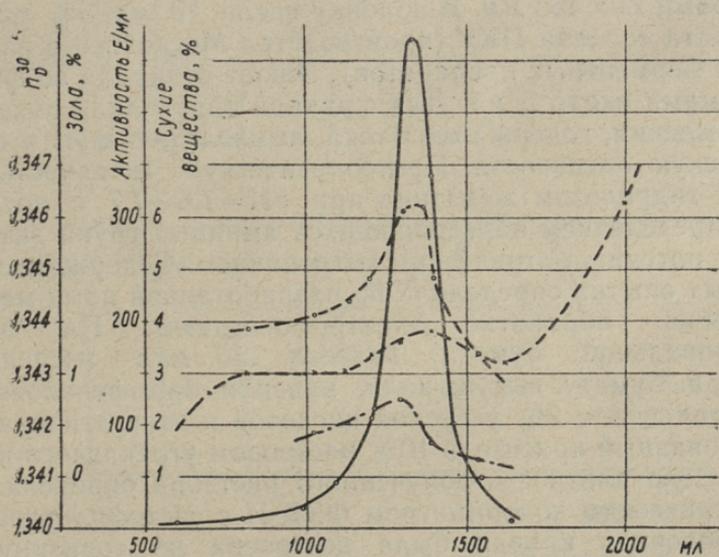
Из концентрированных растворов ферменты осаждались этиловым спиртом при 0°. Анализ полученных осадков показал, что при концентрации этанола 30% осаждаются главным образом неактивные белки и минеральные соли. При 45—70% этанола вместе с ферментами осаждаются декстрины, что придает осадке клейкую консистенцию и очень затрудняет последующую обработку продукта. В опытах получили препараты с амилолитической активностью до 6000 Е/г, что повышает активность исходной культуры около 13 раз.

Для очистки ферментных экстрактов от балластных веществ применяли гельфильтрацию на колонке с декстрановым гелем «Сефадекс» шведской фирмы «Pharmacia» [2, 3]. В наших опытах применяли сефадекс марки G-75. Размеры колонки 61×1000 мм, рабочий объем геля около 2,5 л. В колонку вводили от 250 до 600 мл экстракта, элюацию провели 0,01 М ацетатным буфером с  $\text{pH}=4,7$ . Результаты некоторых опытов показаны на фиг. 1 и 2.

Приведенные графики показывают, что в условиях опыта



Фиг. 1. Очистка ферментного раствора на колонке с сефадексом G-75:  
 — активность, Е/мл, — — — сухие вещества, %, — · — · — показатель преломления



Фиг. 2. Выход активной фракции из колонки с сефадексом G-75:  
 — активность, Е/мл — · — · — зола, %, — — — сухие вещества, % — — — х — — — показатель преломления

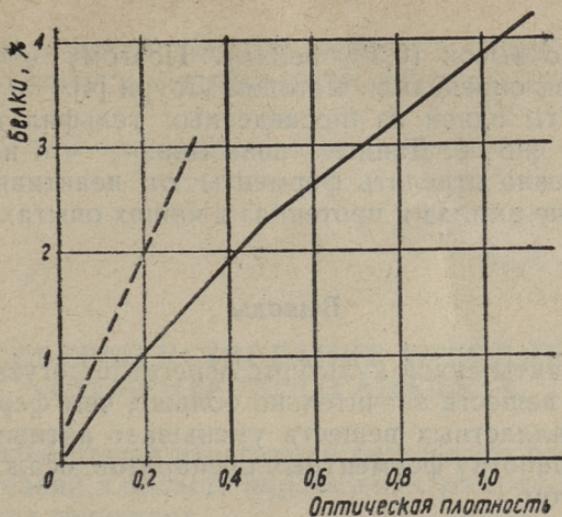
максимумы активности и сухих веществ четко отделены. Явно видно, что ферменты составляют только незначительную долю из общего количества сухих веществ в экстракте. Отделить амилолитические ферменты от протеолитических на сефадексе G-75 не удалось.

Из очищенного раствора ферменты осаждались спиртом. Этим путем удалось получить препарат с амилолитической активностью 60 000 E/g, что превышает активность исходной культуры в 130 раз и приближается к активности кристаллической амилазы.

Очистка ферментных растворов на колонке с сефадексом G-75 широко применяется в продолжающихся в нашей лаборатории работах. Для увеличения производительности труда в настоящее время применяется колонка с размерами 100×1200 мм, что позволяет загружать до 2,5 л, исходного раствора. Сефадекс G-75 хорошо регенерируется в наших опытах без значительных потерей уже несколько десятков раз подряд.

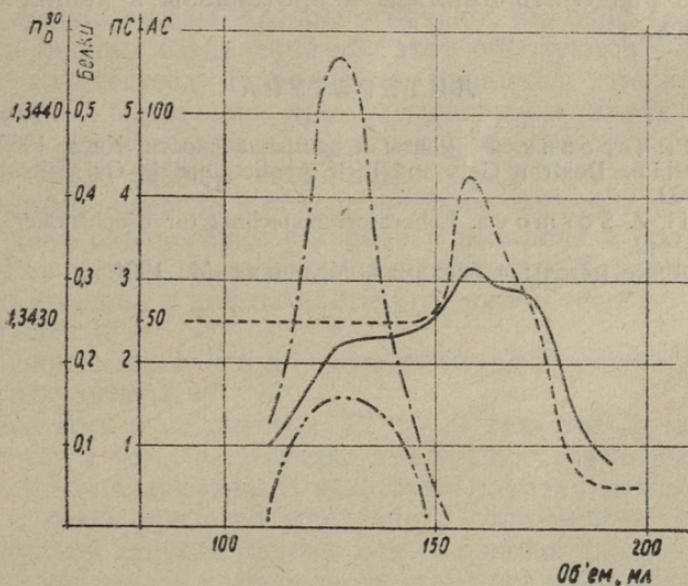
С целью разделения протеолитических и амилолитических ферментов были проведены опыты с сефадексом G-200. Более высокий номер декстрановой гели соответствует большим размерам отверстий в его пространственной молекулярной решетке и дает возможность разделить белки с отличающимися молекулярными весами. Нами использовалась колонка с размерами 21×450 мм. В колонку ввели 10 мл 5% раствора препарата «оризин ПК» (производства Московского опытного завода ферментных препаратов). Элюат собирали во фракции с объемами около 5 мл. Для фракций определяли показатель преломления, содержание белка, амилолитическую и протеолитическую активности. Протеолитическую активность определяли гидролизом желатина при pH=7,5—7,7 с последующим определением образовавшихся аминных групп автоматическим потенциометрическим титрованием. Содержание белка в первых опытах определяли по разработанной нами методике аналогично обработке электрофореграмм. На полоску фильтровальной бумаги нанесли 10 мкл исследуемого раствора. Бумагу высушивали, красили бромфеноловым синим, ополаскали 2% уксусной кислотой и экстрагировали адсорбированный краситель 10% раствором углекислого натрия. Оптическую плотность полученного раствора определяли фотоэлектрическим колориметром ФЭК-Н с светофильтром № 6. Калибровочная кривая была построена по «оризину ПК» (фиг. 3).

Описанный метод позволяет определить содержание белка в микроколичествах раствора, но порог чувствительности его



Фиг. 3. Определение концентрации белка бромфенолсиним:

— оризин ПК, — очищенный препарат



Фиг. 4. Очистка ферментного раствора на колонке с сефадексом G-200:

— белки, % ::::: показатель преломления,  
 — амилитическая активность,  
 -·-·- протеолитическая активность

сравнительно высок (0,3% белка). Поэтому в дальнейших опытах белок определяли методом Лоури [4].

Результаты одной из проведенных гельфильтрации изображены на фиг. 4. Данные показывают, что на сефадексе G-200 возможно отделить ферменты от неактивных белков, но разделение амилаз и протеиназ в наших опытах не удалось.

### Выводы

1. Экстракты сухой культуры *Aspergillus oryzae* содержат балластных веществ значительно больше, чем ферментов. Содержание балластных веществ уменьшает активность и затрудняет обработку ферментных препаратов, осажденных этиловым спиртом.

2. Фильтрацией через колонку с декстрангелем сефадекс G-75 возможно очистить экстракт от балластных веществ, Амилолитическая активность препаратов, осажденных из очищенного раствора, достигает 60 000 E/g и повышает активность исходной культуры в 130 раз.

3. Хроматографией на колонке с сефадексом G-200 возможно очистить ферменты от значительной части неактивного белка, но разделить амилазы и протеиназы в наших опытах не удалось.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Цыперович. Ферменты в промышленности. Киев, 1962.
2. P. Flodin. Dextran Gels and their Applications in Gel Filtration. Upsala, 1962.
3. В. Keil, Z. Šormova. Laboratoriumstechnik für Biochemiker. Leipzig, 1965, S. 142.
4. Современные методы в биохимии. Медицина, М., 1964.

УДК 543.06

*В. Я. Михельсон*

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АНАЛИЗА

В настоящей статье излагаются результаты некоторых наших исследований в области определения углерода и водорода в органических веществах.

Вопросу об элементарном анализе посвящено множество работ. Мы не предполагаем излагать современное состояние элементарного анализа, так как недавно появился прекрасный обзор по этому вопросу [1].

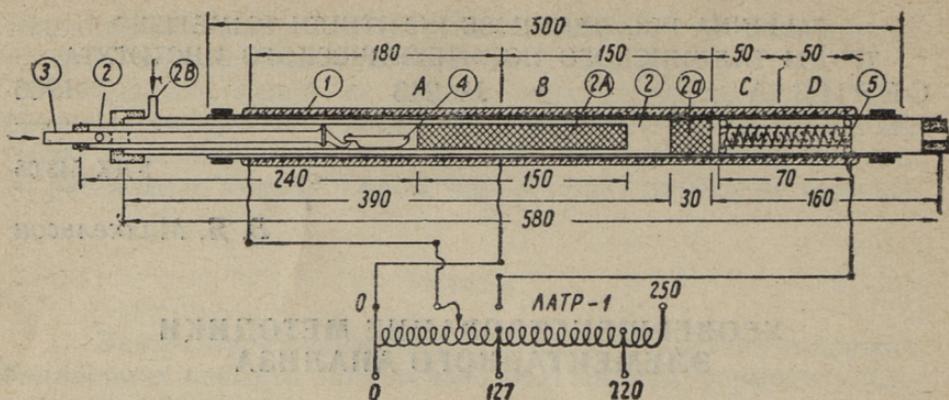
Коршун с сотрудниками [2] показали, что при предварительном пиролизе навески исследуемого вещества углерод и водород количественно окисляются, соответственно до двуокиси углерода и воды. Авторы отмечают, что окислы азота из азотосодержащих соединений при этом образуются в незначительных количествах. Применение принципа предварительного пиролиза позволило при элементарном анализе отказаться от окислительных насадок в трубке для сжигания, что в свою очередь сделало возможным определять из одной навески помимо углерода и водорода также галогены и серу.

Методика определения углерода и водорода в полумикромасштабе с учетом принципов, предложенных Коршуном, применяется успешно в нашем институте уже в течение многих лет (с 1950 г.).

Опыт показывает, что в основном метод Коршуна дает надежные результаты.

Однако есть и недостатки. Главный недостаток методики заключается в том, что нередко наблюдаются вспышки, приводящие к порче анализа. В некоторых случаях выгорание остаточного кокса проходит медленно. После многих опытов в адсорбционной стороне трубки для сжигания заметны следы сажи, что указывает на неполноту сгорания в отдельных опытах.

Мы задались целью создать методику анализа органических веществ, используя преимущества сжигания в токе кислорода с предварительным пиролизом навески, но без от-



Фиг. 1. Схема печи и трубки для сожжения

меченных недостатков. После испытания многих вариантов, остановились на схеме, приведенной на фиг. 1. Печь для сожжения 1 изготовлена из отрезка кварцевой трубки длиной 500 мм и с внешним диаметром 20 мм. При тепловой изоляции из каолина и азбеста (2:1 по весу) толщиной в 4 мм температуру 900°C обеспечивает мощность 305 ватт, при длине секции испарения А в 180 мм, мощность секции пиролиза и сожжения В—255 Вт. Секция адсорбции окислов серы длиной 50 мм должна иметь мощность 50 Вт (температура 700°C). Секция адсорбции галогенов D длиной в 50 мм должна иметь температуру 400—450°C, что обеспечивается мощностью 25 Вт. Нагреватель намотали из нихромовой проволоки Ø 0,4 мм, причем секции С и D в соответствии с приведенным расчетом намотали увеличенным шагом. Обмотки рассчитаны на питание 127 В от автотрансформатора ЛАТР-1. Секции пиролиза и адсорбции в собранном аппарате экранированы листовым алюминийем. Подбором числа и величины вентиляционных отверстий в экранах удается в трубке для сожжения создать оптимальные температуры в соответствующих секциях.

Так нам удалось обеспечить оптимальные температуры в разных зонах печи, используя в качестве регулирующего устройства лишь один автотрансформатор.

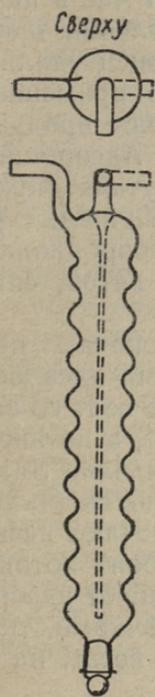
Для создания оптимальных условий пиролиза и предотвращения уноса сажи, трубка для сожжения составлена из двух концентрических трубок. Наружная трубка (Ø внутр. 11 мм), в которую подается основной ток кислорода через боковой ввод 2В, снабжена пробкой 2а, выполняющей роль сажевого фильтра. Пробка изготовлена сплавлением фракций 05—1 мм измельченного кварца. Внутренняя трубка (Ø внутр. 6—7 мм) также снабжена пробкой 2 А из измельченного кварца дли-

ною 150 мм. Большая часть этой пробки входит в печь с постоянным обогревом и таким образом является зоной пиролизического разложения вещества. Лодочка с навеской вводится в печь для сжигания и извлекается с помощью специального кварцевого крючка 3, со стороны лодочки крючок снабжен воротником по диаметру почти соответствующему внутреннему диаметру трубки. Назначение воротничка — предотвращение диффузии паров сжигаемого вещества в направлении, обратном газовому потоку. Трубочка с крючком одновременно служит для подачи азота или кислорода в зону испарения навески.

Для улавливания окислов серы и галогенов из продуктов сгорания в зону *C, D* вводится специальный серебряный адсорбер, изготовленный из отрезка кварцевой трубки ( $\varnothing$  нар. 5 мм), снабженной на концах бобышками, предотвращающими соприкосновение серебряной проволоки с трубкой для сжигания. Снаружи и внутри кварцевой трубочки помещается спираль из серебряной проволоки  $\varnothing 0,5$  мм. В комплект прибора входит три адсорбера с серебром.

Для улавливания из продуктов сгорания углекислоты и воды обычно применяют U-образные трубки (в макроанализе). В микроанализе применяют более сложные адсорберы. В обоих случаях адсорбционные трубки весьма хрупки. В течение ряда лет нами используются адсорбционные трубки, изображенные на фиг. 2. Такие трубки обладают малым весом (при емкости 20 мл вес около 10 г). Волнистая поверхность предотвращает каналобразование. При заполнении трубок адсорбентом (аскарит, ангидрон) входная и выходная трубки снабжаются ватными пробочками и в таком виде трубки при хранении в вертикальном положении не теряют кислород и хорошо сохраняют постоянство веса. Во избежание закупорки входного капиллярного отверстия, слой адсорбента снизу засыпают кусочками пемзы слоем, толщиной около 10 мм. Трубку заполняют как обычно.

Мы применяем для воды адсорбционные трубки, у которых входной и выходной патрубки расположены под углом  $90^\circ$ . Это позволяет располагать адсорбцион-



Фиг. 2. Адсорбционная трубка

ные трубки весьма компактно вдоль стенки печи для сожжения и таким образом экономить место, занимаемое аппаратом элементарного анализа.

Очистительная система на линии кислорода обычная. Кислород для анализов берут непосредственно из баллона. На кислородной линии: жидкостной предохранитель с водой, регулятор давления, трубка с окисью меди, нагретая до  $600^{\circ}\text{C}$ , горизонтальная трубка с хлористым кальцием для предварительной осушки, трубка с аскаритом, трубка с прокаленным хлористым кальцием, трубка с ангидроном. Азот для введения паров анализируемого вещества в зоны пиролиза и сожжения получают нагревом водного раствора хлористого аммония и нитрита натрия. Азот подается из газометра постоянного давления через такую же очистительную систему как и кислород, но азот не подвергают сожжению, так как относительный расход его на анализ невелик (около 300 мл) и привесов от холодных опытов не наблюдается. Соединительные резиновые пробки сверлят и вместе с трубками подвергают старению. Кипятят несколько часов с 5% раствором NaOH и дистиллированной водой несколько раз. Сушат сначала на воздухе, затем в вакууме. Наконец нагревают примерно 1 час в парафине при  $120^{\circ}\text{C}$  в вакууме при остаточном давлении около 2 мм рт. ст., до прекращения вспенивания. Наконец удаляют избыток парафина протиранием и в таком виде применяют. Вновь собранный прибор один-два дня подвергают продувке кислородом с периодическим прогревом печей. Адсорбционные трубки заполняют как обычно. В промежутках между взвешиваниями концы адсорбционных трубок защищают резиновыми колпачками. Вновь заполненные адсорбционные трубки снаружи тщательно обтирают влажной ватой, спиртом, снова влажной ватой и вытирают насухо.

**Определение С. Н.** В начале рабочего дня включают печи на прогрев. Подсоединяют к трубке для сожжения адсорбционные трубки и пропускают по внутренней трубке азот со скоростью около 40 мл/мин в течение около 5 минут, а по внешней трубке кислород со скоростью около 60 мл/мин. Затем азот закрывают и пропускают кислород с такой же скоростью 40 мл/мин примерно в течение пяти минут. Выключают печь в зоне испарения и уменьшают ток кислорода в обоих потоках примерно до 10 мл/мин. Через пять минут отъединяют адсорбционные трубки, закрывают их защитными колпачками, тщательно протирают сухой фланелью\* и ставят к весам на 10

---

\* В дальнейшем адсорбционные трубки не протирают в течение всего рабочего дня. При этом не касаются трубок руками. При подсоединениях, разъединениях и переноске держат за патрубки.

минут. Вводят в печь серебряный адсорбер. Взвешивают адсорбционные трубки (со снятыми защитными колпачками).

При взвешивании придерживают всегда определенного порядка: сначала взвешивают трубку с ангидроном, затем с аскаритом.

Присоединяют адсорбционные трубки к трубке для сожжения и к трубке с аскаритом, присоединяют реометр измерения скорости кислорода. Берут навеску исследуемого вещества (20—30 мг). Останавливают ток кислорода в обеих трубках и вводят навеску вещества. Включают ток кислорода (90—110 мл/мин) во внешней трубке и ток азота (около 10 мл/мин) во внутренней. Согласно программе включают обогрев зоны испарения. Как только замечают начало горения, временно обогрев выключают (минуты на две) и включают снова, если избытка кислорода достаточно \*\*. При заметном уменьшении потребления кислорода, согласно программе увеличивают обогрев. При достижении максимального обогрева без заметного потребления кислорода, заменяют во внутренней трубке ток азота на кислород (20 мл/мин). Нагрев при максимальном обогреве продолжают в течение 10 минут и выключают обогрев испарительной зоны. Через 5 минут уменьшают поток кислорода в обеих трубках примерно до 10 мл/мин, отсоединяют адсорбционные трубки, защищают их колпачками и ставят у весов на 10 минут. Взвешивают адсорбционные трубки — на этом анализ заканчивается.

Берут навеску вещества, подсоединяют адсорбционные трубки и т. д., как в предыдущем анализе.

**Определение С, Н, S** производится так же, как и определение С, Н. Отличие заключается в том, что после установки адсорбционных трубок у весов на выравнивание температуры из трубки для сожжения извлекают трубку с серебром и помещают в пробирку из жаростойкого стекла. В трубку для сожжения вводят новый адсорбер с серебром. Кипятят трубку трижды по 10 мл дистиллированной воды (примерно по две минуты). Трубку сушат в термостате и применяют в следующем анализе для улавливания серы.

В объединенных водных вытяжках определяют ион серебра кондуктометрическим титрованием с 0,01 N раствором КСl. Один миллилитр такого раствора эквивалентен 0,16 мг серы.

Воспроизводимость анализов по определению серы составляет 0,02 мл титранта или 0,003 мг серы. Таким образом, сера определяется в микроколичествах.

---

\*\* Для получения надежных результатов необходимо, чтобы всегда по меньшей мере половина кислорода осталась неиспользованной.

**Анализ азотсодержащих соединений.** Обычно при определении углерода и водорода в азотистых соединениях методом сжигания образуются окислы азота, приводящие к искажению результатов анализа.

Удаление окислов азота из продуктов сгорания — задача весьма трудная. Для этой цели предложено ряд способов. Так, двуокись свинца  $PbO_2$  при  $180-200^\circ C$  количественно поглощает окислы азота. Но вместе с тем двуокись свинца может быть причиной дополнительных ошибок в определении углерода (удерживает  $CO_2$ ) и водорода (гигроскопична). Металлическая медь в методах сжигания в токе кислорода не пригодна. Для поглощения окислов азота часто применяют двуокись марганца (и другие средства), помещая их между трубками поглощения воды и  $CO_2$ . Этот метод удобен, но содержит опасность ошибок, связанных с образованием азотной кислоты в трубке для поглощения воды.

Поэтому желательно, чтобы при сжигании азотсодержащих веществ по возможности окислы азота не образовались.

Мы сжигали в нашей аппаратуре многие азотистые соединения.

Выяснилось, что нитросоединения в нашем аппарате практически не образуют окислов азота — углерод и водород определяются количественно. Интересно, что в других методах сжигания именно нитросоединения образуют окислы азота в наибольших количествах. При сжигании веществ, содержащих гетероциклический, аминный или амидный азот, образуются окислы азота, приводящие к получению повышенных результатов по водороду  $0,1-0,2\%$ , а по углероду до одного процента (окислы азота специально не улавливались). Таким образом пиролиз навески полностью не исключает возможности образования окислов азота.

Была изготовлена аппаратура, аналогичная описанному, но кварцевую насадку пропитали хлоридом меди и прокалили. Таким образом на поверхности кварца образовалась смесь силикатов и окислов кварца.

Сожжение азотсодержащих соединений в аппаратуре с «омедненной» насадкой дало хорошие результаты. С и Н в нитросоединениях определяются количественно. Анализ аминов и амидов дает слегка завышенный результат ( $0,2-0,3\%$ ) по углероду. После нескольких десятков анализов обнаружилось, что кварцевая насадка в трубке для сжигания подверглась значительной коррозии. Результаты по сере при сжигании в трубке с омедненной кварцевой насадкой не количественные.

## Выводы

1. Изготовлена аппаратура элементарного анализа, где сожжение навески возможно по наперед заданной программе. Во избежание вспышек пары вещества вводятся в зону пиролиза и сожжения током азота.

2. Показано, что при пиролизе навески перед сожжением на кварцевой насадке, покрытой окислами меди, окислы азота практически не образуются.

3. Предложена методика определения углерода, водорода и серы из одной навески, где серу определяют кондуктометрическим титрованием иона серебра ионом хлора (хлористым калием).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Бобранский. Количественный анализ органических соединений. Москва, 1961.
2. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. Москва, 1949.



УДК 66.063

*Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде*

## О ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТУРБИННЫХ МЕШАЛОК

Проведение процессов окисления кислородом воздуха или озоном в водных растворах методом барботажа сопровождается иногда также дополнительным механическим перемешиванием. Это позволяет равномерно диспергировать в жидкость сравнительно малые объемы газов.

Проведенными исследованиями [1, 2] установлено, что в этом случае одним из наиболее эффективных типов механических мешалок является мешалка турбинной конструкции.

В большинстве случаев исследовались простые турбинные конструкции. При этом основное внимание уделялось технологической эффективности процесса, не связывая его с гидродинамическим режимом и с различными конструкциями мешалок, за исключением некоторых отдельных исследований [1].

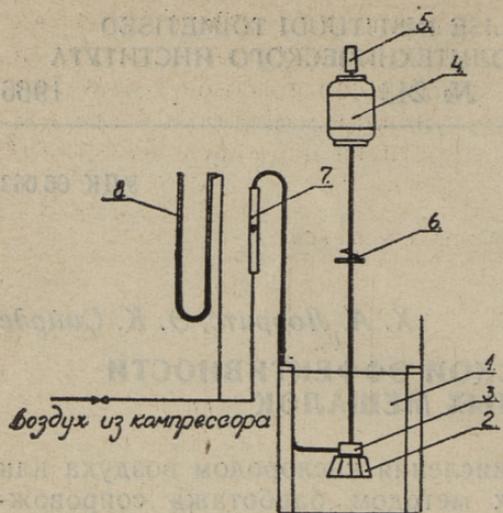
В настоящей работе изучалось влияние отдельных конструктивных элементов различных турбинных мешалок на эффективность процесса перемешивания и их влияние на потребляемую мощность, а также на гидродинамику. Были расширены также пределы соотношений геометрических размеров турбинных мешалок, обычно применяемых при исследованиях.

### Методика опытов и аппаратура

В опытах применялась реакция окисления сульфита натрия в водном растворе под действием кислорода воздуха. В качестве катализатора использовался раствор сульфата меди. Названная реакция применялась ранее во многих исследовательских работах [1, 3, 4, 5, 7].

Схема опытной установки показана на фиг. 1.

Воздух направлялся через специальную коробку в центр на турбинную мешалку. Пробы раствора отбирались пипеткой непосредственно из реактора. Концентрация раствора определялась йодометрически.

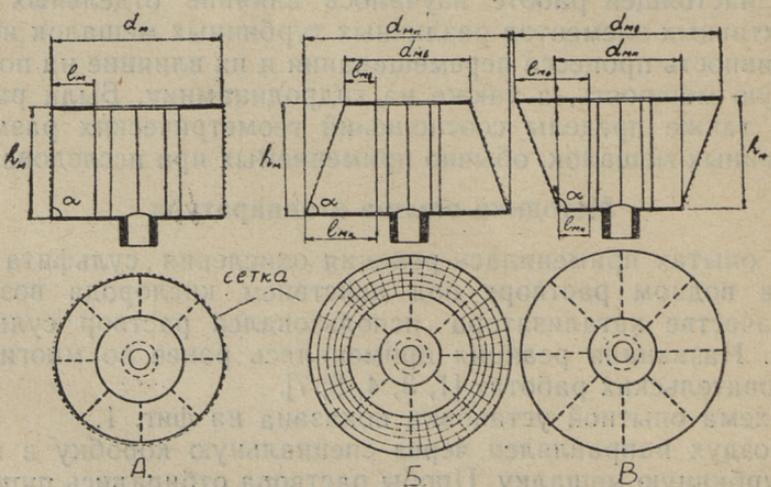


Фиг. 1. Технологическая схема опытной установки:  
 1 — реактор, 2 — мешалка, 3 — коробка для подачи воздуха, 4 — электродвигатель, 5 — электромагнитный тахометр, 6 — пружинный динамометр, 7 — ротаметр, 8 — манометр

Мешалки приводились в действие двигателем постоянного тока с переменным числом оборотов, регистрируемым электромагнитным тахометром.

Мощность, потребляемая мешалками, определялась по величине деформации пружинного динамометра с электрической передачей показаний. В каждом опыте учитывалась мощность холостого пробега (на преодоление сопротивления подшипников и т. д.).

В опытах использовались турбинные мешалки трех основ-



Фиг. 2. Основные конструкции использованных турбинных мешалок:

А — цилиндрическая; Б, В, — конические

ных конструкций, показанных на фиг. 2. Варьировались их диаметр, высота, число лопастей, боковой угол наклона (в случае турбины конической формы) в соответствии с данными табл. 1. В нескольких опытах турбинные мешалки были покрыты сетками различной плотности из нержавеющей стали.

Таблица 1  
Размеры турбинных мешалок

Турбина №	$d_m$ мм		$\alpha$	$l_m$		$h_m$	$w$	Примечания
	$d_{mH}$	$d_{mB}$		$l_{mH}$	$l_{mB}$			
Цилиндрические № 1	60	60	90°	15	15	40	8	а) без сетки б) с сеткой 182 отв/см <sup>2</sup> в) с сеткой 16 отв/см <sup>2</sup>
№ 2	60	60	90°	15	15	12	8	без сетки
№ 3	60	60	90°	15	15	12	6	без сетки
Конические № 4	72	43	70°	25	10	40	8	а) без сетки б) с сеткой 16 отв/см <sup>2</sup>
№ 5	43	72	110°	10	25	40	8	а) без сетки б) с сеткой 16 отв/см <sup>2</sup>
№ 6	48	29	70°	17	7	27	8	без сетки

Таблица 2  
Размеры установок

Реактор	Мешалка	$\frac{H_0}{D}$	$\frac{D}{d_m}$	$\frac{h_m}{d_m}$	$\frac{l_m}{d_m}$	$w$	$W$	$\frac{l_w}{D}$
$D_I = 144$ мм	№ 1	1	2,40	0,67	0,25	8	4	0,1
	№ 2	1	2,40	0,20	0,25	8	4	0,1
	№ 3	1	2,40	0,20	0,25	6	4	0,1
	№ 4*	1	2,48	0,70	0,30	8	4	0,1
	№ 5*	1	2,48	0,70	0,30	8	4	0,1
	№ 6*	1	3,75	0,70	0,30	8	4	0,1
$D_{II} = 230$ мм	№ 4*	1	3,98	0,70	0,30	8	4	0,1

\* Для конических турбин диаметр и размеры лопастей даны как среднее арифметическое из верхнего и нижнего диаметра.

## Условия проведения опытов

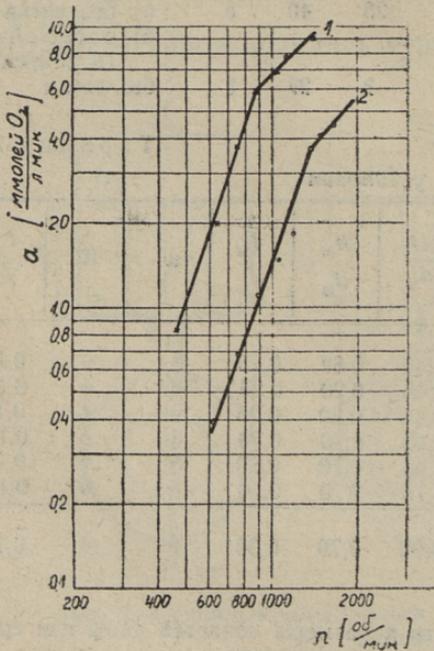
№ п/п.	Наименование	Единица измерения	Пределы величин
1.	Объем раствора	л	2,5—12,0
2.	Концентрация раствора	г/л	3—30
3.	Объемная скорость воздуха	л/сек	0,15; 0,30
4.	Скорость перемешивания	об/мин	320—1540
5.	Температура	°С	17—20

В табл. 2 приведены соотношения геометрических размеров исследуемой перемешивающей установки.

Исследования проводились в условиях, представленных в табл. 3.

Для характеристики эффективности, достигнутой различными конструкциями турбин, использовали понятие «удельной производительности» или «сульфитное число» [1], т. е. число миллимолей  $O_2$ , поглощенных 1 л раствора в течение 1 минуты  $ммолей O_2/л\ мин.$

Результаты исследования представлены в виде зависимостей сульфитного числа для разных конструкций мешалок в зависимости от числа оборотов и соответствующей им использованной мощности.



Фиг. 3. Влияние диаметра мешалки на окисление раствора сульфита натрия в зависимости от числа оборотов мешалки: 1 —  $d_{мсп} = 58$  мм; 2 —  $d_{мсп} = 39$  мм

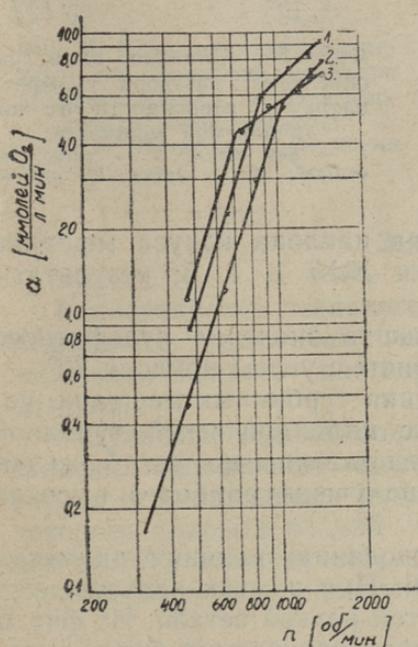
## Результаты опытов

Влияние диаметра мешалки для двух геометрически одинаковых конических мешалок (№ 4 и № 6, табл. 1) и числа оборотов при постоянном количестве воздуха ( $G=0,13$  л/сек) приведены на фиг. 3.

Из фиг. 3 явствует, что в случае турбины с бóльшим диаметром достигаются более высокие абсолютные значения сульфитного числа.

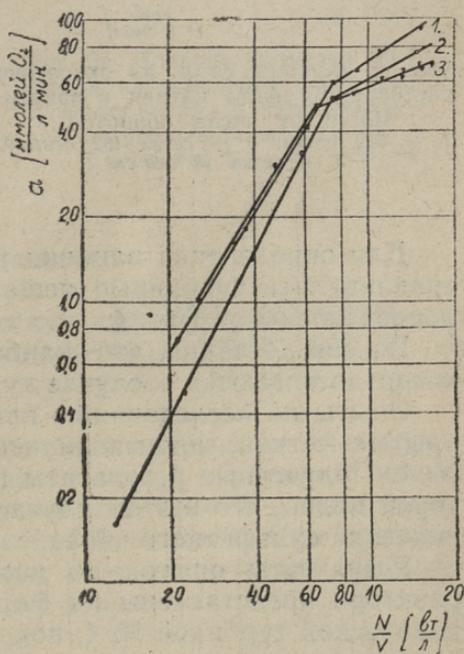
Опыты, проведенные с турбинами № 1 и № 2 в целях выяснения влияния высоты мешалки, показали, что с увеличением высоты турбины повышается также абсолютное значение сульфитного числа, причем расход энергии на единицу объема при том же значении сульфитного числа практически не изменяется.

При увеличении числа лопастей абсолютное значение сульфитного числа также возрастает, как было показано нами в опытах с турбинами № 2 и № 3 и подтверждается данными других исследователей.



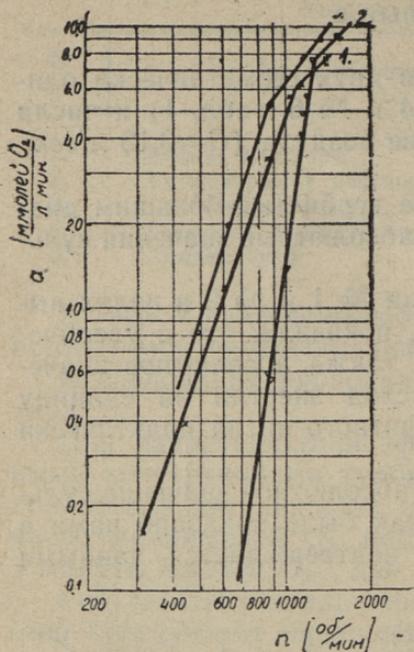
Фиг. 4. Влияние угла наклона конуса мешалки на окисление раствора сульфита натрия в зависимости от числа оборотов:

1 — 70°; 2 — 90°; 3 — 110°

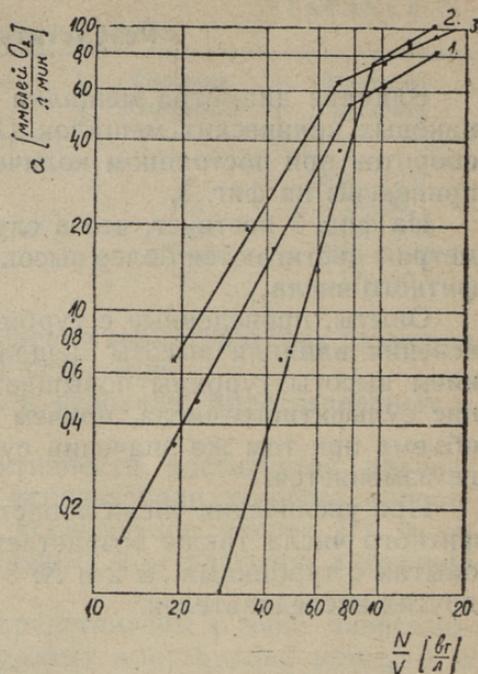


Фиг. 4а. Влияние угла наклона конуса мешалки на окисление раствора сульфита натрия в зависимости от потребляемой мощности:

1 — 70°; 2 — 90°; 3 — 110°



Фиг. 5. Влияние сеток на окисление раствора сульфита натрия в зависимости от числа оборотов:  
 1 — без сетки; 2 — сетка 182  $\text{отв}/\text{см}^2$ ;  
 3 — сетка 16  $\text{отв}/\text{см}^2$



Фиг. 5а. Влияние сеток на окисление раствора сульфита натрия в зависимости от потребляемой мощности:  
 1 — без сетки; 2 — сетка 182  $\text{отв}/\text{см}^2$ ; 3 — сетка 16  $\text{отв}/\text{см}^2$

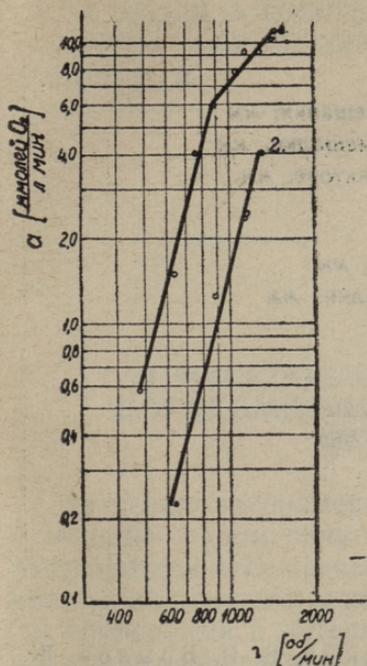
Для определения влияния угла наклона конуса мешалки сравнивались турбинные мешалки №№ 1, 4, 5; результаты представлены на фиг. 4.

Из фиг. 4 видно, что наибольшие значения сульфитного числа достигаются в случае турбины с углом наклона  $70^\circ$ .

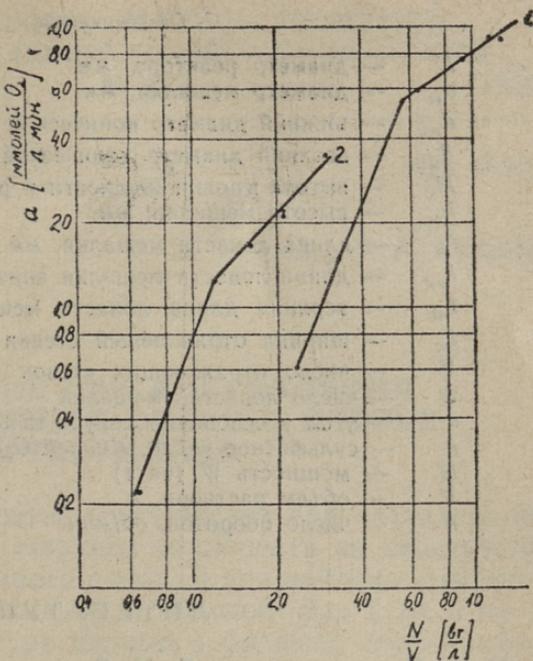
Опыты по исследованию влияния турбинных мешалок, покрытых сеткой, производились с цилиндрической турбиной № 1. Полученные результаты представлены на фиг. 5, из которой видно, что в этом случае получены наиболее высокие значения сульфитного числа.

Результаты опытов по исследованию влияния диаметра реактора представлены на фиг. 6. При опытах пользовались конической турбиной № 4, покрытой редкой сеткой. Из фиг. 6 выясняется, что в меньшем реакторе получаются более высокие сульфитные числа.

Во всех проведенных опытах можно различить два разных гидродинамических режима, в зависимости от использованной мешалки и числа оборотов.



Фиг. 6. Влияние диаметра реактора на окисление раствора сульфита натрия в зависимости от числа оборотов:  
1 -  $D_1 = 144$  мм; 2 -  $D_{11} = 230$  мм



Фиг. 6а. Влияние диаметра реактора на окисление раствора сульфита натрия в зависимости от потребляемой мощности:  
1 -  $D_1 = 144$  мм; 2 -  $D_{11} = 230$  мм

### Заключение

Исследовалась технологическая эффективность турбинных мешалок с различными конструктивными элементами при окислении водного раствора сульфита натрия кислородом воздуха.

Результаты опытов показали, что наивысшие абсолютные значения сульфитного числа достигаются турбинной мешалкой со суживающимся кверху конусом ( $\alpha = 70^\circ$ ), поверхность которого покрыта редкой сеткой (16 отв/см<sup>2</sup>). Они превосходят на 57% данные, полученные с цилиндрической мешалкой № 1 без сетки при равном числе оборотов.

### Обозначения

$D$	— диаметр реактора, мм
$d_m$	— диаметр мешалки, мм
$d_{\text{мн}}$	— нижний диаметр конической мешалки, мм
$d_{\text{мв}}$	— верхний диаметр конической мешалки, мм
$H_0$	— высота уровня жидкости в реакторе, мм
$h_m$	— высота мешалки, мм
$l_m$	— длина лопасти мешалки, мм
$l_{\text{мн}}$	— длина лопасти мешалки внизу, мм
$l_{\text{мв}}$	— верхняя длина лопасти мешалки, мм
$l_w$	— ширина отражающей стенки
$W$	— число отражающих стенок
$w$	— число лопастей мешалки
$\alpha$	— угол у основания конуса мешалки
$a$	— сульфитное число, ммоль $O_2$ /л мин
$N$	— мощность $W$ (ватт)
$V$	— объем раствора, л
$n$	— число оборотов, об/мин

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Павлушенко, Л. Н. Брагинский, В. В. Брылов. Ж. прикл. химии, т. 34, вып. 4, апрель, 1961.
2. H. Parker Norman. Mixing. Chem. Eng. Sci., 1964, 71, Nr. 12, 165.
3. K. R. Westerterp. Chem. Eng. Sci., 1963, 18, 495; 157.
4. C. M. Cooper, G. A. Fernström and S. A. Miller. Ind. Eng. Chem., 1955, 36, 504.
5. F. Yoshida, A. Ikeda, S. Imakawa and Y. Miura. Ind. Eng. Chem., 1960, 52, 435.
6. Jerome S. Schultz, Elmer L. Gaden. Ind. Eng. Chem., 1956, 48, 2209.
7. F. Yosida, Y. Miura. Ind. Eng. Chem., 1963, 2, Nr. 4, 263.
8. G. Hamer, N. Blakebrough, J. Appl. Chem., 1963, 13, Nr. 11, 517.

*Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде*

## О МАССООБМЕНЕ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ В ПОТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Изучению закономерностей массообмена при дистилляции с водяным паром одного летучего компонента из нелетучего растворителя посвящено много работ. В них найдены коэффициенты массоотдачи для жидкой и газовой фаз ( $k_x$  и  $k_y$ ) [1]. Имеющиеся в литературе данные о фазовых сопротивлениях противоречивы и относятся в основном к процессу ректификации [2, 3]. Недостаточно изучена дистилляция с водяным паром двух летучих компонент. Особый теоретический и практический интерес представляет в этом случае вопрос о сопротивлении жидкой фазы и его зависимость от концентрации легколетучего компонента в жидкой фазе.

Нами исследованы закономерности изменения коэффициента массопередачи для легколетучего компонента в смеси двух летучих компонент в токе инертного газа в зависимости от скорости газового потока и концентрации легколетучего компонента в жидкой фазе.

### Аппаратура и методика опытов

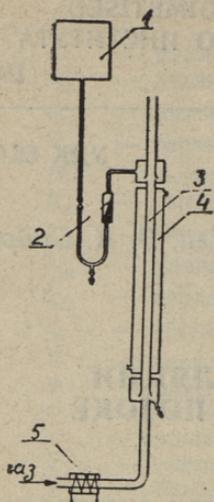
Схема опытной установки изображена на фиг. 1.

Опыты производились со смесью бензол-толуол, условия опытов представлены в табл. 1.

Температура воздуха выбиралась так, чтобы на выходе из аппарата она была бы на 1—2 градуса выше температуры жидкости.

При опытах регистрировались следующие параметры:

1. температура газовой фазы вверху трубы,
2. температура жидкой фазы в верхнем и нижнем концах трубы,



Фиг. 1. Схема опытной установки:  
 1 — напорный бак; 2 — ротаметр; 3 — труба; 4 —  
 термостатирующая рубашка; 5 — подогреватель воздуха

Таблица 1

Условия опытов:

№	Наименование	Размер	Величина
1.	Диаметр трубы	мм	14
2.	Длина трубы	мм	1300
3.	Содержание бензола в смеси	моль %	20 ÷ 100
4.	Температура жидкости	°C	14 ÷ 20
5.	Плотность орошения	м <sup>3</sup> /м сек	6 ÷ 10 · 10 <sup>-6</sup>
6.	Скорость газового потока (воздуха)	м/сек	1,8 ÷ 7,5

3. продолжительность опыта,
4. расход газа по показанию газомера,
5. расход орошаемой жидкости по ротаметру,
6. количество выходящей жидкости,
7. количество испарившейся жидкости по адсорбции на активированном угле и из материального баланса,
8. состав двухкомпонентных растворов до и после прохождения аппарата.

Выражение общего коэффициента массопередачи для бензола при выражении движущей силы через концентрации компонента в паровой фазе  $K_{бу}$  имеет вид:

$$K_{бу} = \frac{G_6}{\Delta y_{cp} F}, \quad (1)$$

где  $G_b$  — количество испаряемого бензола (*кмоль/сек*),  
 $F$  — поверхность фазового контакта (*м<sup>2</sup>*),  
 $\Delta u_{cp}$  — средняя движущая сила на участке проведения процесса.

$$\Delta u_{cp} = \frac{(y_n^* - y_n) - (y_b^* - y_b)}{\ln \frac{y_n^* - y_n}{y_b^* - y_b}}, \quad (2)$$

где  $y_n^*$  — равновесная концентрация в газовой фазе в нижнем конце трубы, в мол. частях,  
 $y_b^*$  — равновесная концентрация в газовой фазе в верхнем конце трубы, в мол. частях,  
 $y_n$  — рабочая концентрация в нижнем конце трубы, в мол. частях,  
 $y_b$  — рабочая концентрация в верхнем конце трубы, в мол. частях.

Связь между общим коэффициентом массопередачи и коэффициентом в фазах устанавливается соотношением

$$K_{by} = \frac{1}{\frac{1}{k_{by}} + \frac{m}{k_{bx}}} \quad (3) \quad \text{или} \quad \frac{1}{K_{by}} = \frac{1}{k_{by}} + \frac{m}{k_{bx}}, \quad (3')$$

где  $k_{by}$  и  $k_{bx}$  — коэффициенты массоотдачи в жидкой и паровой фазах соответственно *кмоль/м<sup>2</sup> сек*,

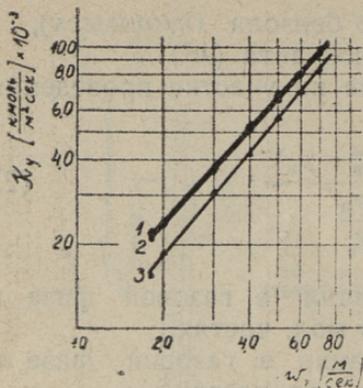
$m$  — тангенс угла наклона кривой фазового равновесия при температуре дистилляции.

Относительное процентуальное сопротивление жидкой фазы выражается следующей формулой:

$$\rho = \frac{\frac{m}{k_{bx}} \cdot 100}{\frac{m}{k_{bx}} + \frac{1}{k_{by}}}. \quad (4)$$

### Результаты опытов

Зависимость общего коэффициента массопередачи  $K_{by}$ , рассчитанного по формуле (1) для легколетучего компонента от относительной скорости газового потока при постоянной средней концентрации компонентов по высоте колонны, представлена на фиг. 2. Из полученных данных следует, что коэффициент массопередачи для легколетучего компонента зави-

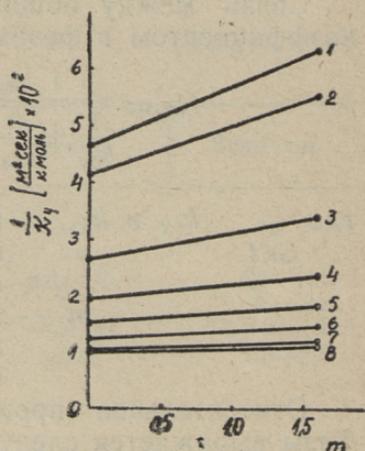


Фиг. 2. Зависимость общего коэффициента массопередачи ( $K_{by}$ ) для бензола от относительной скорости газового потока:

1 — 100% бензола  $x$ , 2 — 80% бензола  $o$ , 3 — 20% бензола  $\Delta$

Фиг. 3. Зависимость  $K_{by}$  от  $m$  (тангенс угла наклона равновесной кривой) — при скорости газ. потока:

1 —  $w_r = 1,8$  м/сек, 2 —  $w_r = 2,0$  м/сек,  
 3 —  $w_r = 3,0$  м/сек, 4 —  $w_r = 4,0$  м/сек,  
 5 —  $w_r = 5,0$  м/сек, 6 —  $w_r = 6,0$  м/сек, 7 —  
 $w_r = 7,0$  м/сек

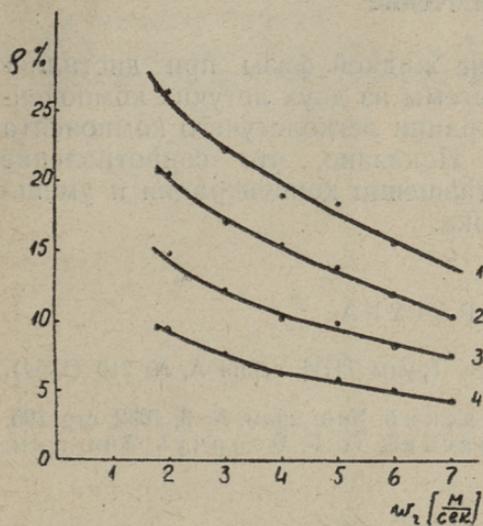
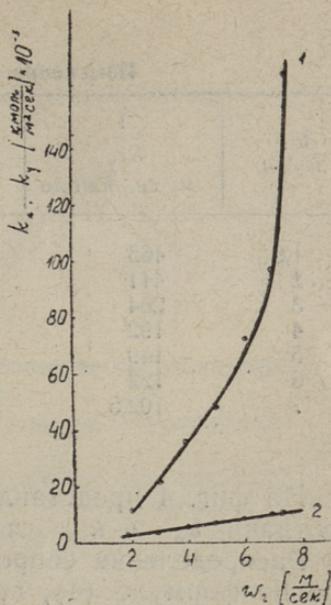


сит от состава жидкой фазы и относительной скорости движения фаз. Он увеличивается с ростом относительной скорости газового потока и с увеличением концентрации легколетучего компонента в разделяемой смеси.

При нанесении расчетных значений  $K_{by}$  и  $m$  (скорость газовой фазы постоянна) на график (фиг. 3) во всех случаях получены прямые линии, по которым по формуле (3') были определены величины  $\frac{1}{k_{bx}}$  и  $\frac{1}{k_{by}}$ . Числовые значения последних представлены в таблице 2.

Фиг. 4. Зависимость коэффициента массоотдачи от скорости газового потока:

- 1 — коэф. массоотдачи в жидкой фазе  $k_{6x}$ ,  
 2 — коэф. массоотдачи в газовой фазе  $k_{6y}$



Фиг. 5. Зависимость относительного сопротивления жидкой фазы от скорости газа:

- 1 — тангенс угла равновесной кривой  $m=1,6$   
 2 — тангенс угла равновесной кривой  $m=1,15$ ,  
 3 — тангенс угла равновесной кривой  $m=0,78$   
 4 — тангенс угла равновесной кривой  $m=0,46$

Таблица 2

## Изменение коэффициентов массоотдачи

$w_{г}$ м/сек	$\frac{1}{k_{бу}}$ м сек/кмоль	$k_{бу} \cdot 10^{-3}$ кмоль/м <sup>2</sup> сек	$\frac{1}{k_{бх}}$ м <sup>2</sup> сек/кмоль	$k_{бх} \cdot 10^{-3}$ кмоль/м <sup>2</sup> сек
1,8	465	2,15	105	9,5
2	411	2,43	92	10,85
3	264	3,78	47	21,2
4	192	5,21	28	35,6
5	149	6,7	21	47,6
6	122	8,18	14	72,3
7	102,5	9,75	10,5	95,1

На фиг. 4 представлена зависимость коэффициентов массоотдачи  $k_x$  и  $k_y$  от скорости газовой фазы.

Распределение сопротивлений массопередаче, рассчитанное по формуле (4), представляется на фиг. 5. Из графика видно, что сопротивление жидкой фазы является значительным при небольших скоростях газового потока. Оно растет с уменьшением концентрации легколетучего компонента и уменьшается с ростом скорости пара. При скорости газа 1,8 м/сек и среднем содержании бензола в жидкой фазе 20% сопротивление жидкой фазы составляет ~26,5% от общего сопротивления, а при содержании бензола 80% ~9,5%.

## Заключение

Исследовано сопротивление жидкой фазы при дистилляции в токе инертного газа системы из двух летучих компонентов в зависимости от концентрации легколетучего компонента и скорости газового потока. Показано, что сопротивление жидкой фазы растет при уменьшении концентрации и уменьшении скорости газового потока.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 210 (1964), стр. 239.
2. П. Г. Боярчук, А. Н. Плановский. Хим. пром. № 3, 1962, стр. 195.
3. Ю. А. Пучков, А. Н. Плановский, П. Г. Боярчук. Хим. пром. 1965, № 11, стр. 41.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Х. Т. Раудсепп, К. Ю. Сиймер. Исследование поликонденсации резорцина с глюкозой. (Сообщение 1) . . . . .	3
2. Х. Т. Раудсепп, К. Ю. Сиймер. Исследование поликонденсации резорцина с глюкозой. (Сообщение 2) . . . . .	13
3. Х. Т. Раудсепп, М. А. Сийрак. Исследование каталитической дегидрогенизации гексана на окисях ванадия. (Сообщение 1) . . . . .	21
4. Х. А. Силланд, М. Э. Пыльдме. Исследование синтеза диглицидных эфиров сланцевых дифенолов подсмольной воды . . . . .	31
5. Х. А. Силланд, М. Э. Пыльдме. Исследование применимости диглицидных эфиров сланцевых фенолов подсмольной воды для стабилизации и пластификации поливинилхлорида . . . . .	37
6. Л. И. Мэлдер, А. О. Суурпере, К. К. Богданова. Экстракция фенолов из содового раствора . . . . .	43
7. Л. И. Мэлдер, А. О. Суурпере, Ю. А. Таннер. Изучение состава фенолов содового раствора . . . . .	55
8. А. И. Кэстнер, К. А. Каск, М. Ю. Крезн, В. Крозинг. Очистка ферментных препаратов промышленного значения . . . . .	67
9. В. Я. Михкельсон. Усовершенствование методики элементарного анализа . . . . .	73
10. Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде. О технологической эффективности турбинных мешалок . . . . .	81
11. Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде. О массообмене при дистилляции двухкомпонентной смеси в потоке инертного газа . . . . .	89



**СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И  
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XVI**

**Таллинский политехнический институт**

**Редактор А. Аарна**

**Технический редактор Я. Мыттус**

Слано в набор 26 V 1966. Подписано к  
печати 18 X 1966. Бумага 60×90, 1/16.  
Печатных листов 6,0. Учетно-издатель-  
ских листов 4,9. Тираж 500. МВ-09424.  
Заказ № 1654.

**Типография «Юхисалу», Таллин,  
ул. Пикк 40/42.**

**Цена 33 коп.**



Цена 33 коп.